

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Michel DUCARRE

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Première Thèse

SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DE TÉTRACHLOROOLÉFINES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 8 Janvier 1968 devant la Commission d'Examen

JURY

MM. J. DREUX Président

G. DESCOTES

R. GELIN

} Membres du Jury

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

20 Rue François-Garlin - LYON (3^e)

1968

51220847

1911

1872

1892

が、この「*スチム・アップ*」は、

10. 11. 1954

nombre de notes lueses el nombre del refectorio el nombre de la escuela

15. 16. 17. 18. 19.

[illegible]

1892

1862

1830

1892

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

par

Michel DUCARRE

Ingénieur-Chimiste E.S.C.I.L.

Première Thèse

SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DE TÉTRACHLOROLÉFINES

Deuxième Thèse

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 8 Janvier 1968 devant la Commission d'Examen

JURY

MM. J. DREUX

Président

G. DESCOTES

R. GELIN

} Membres du Jury

EDITIONS DE L'A. G. E. L.

20 Rue François-Garcin - LYON (3^e)

1968

THÈSES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR

ET DE DOCTEUR-SCIENTIFIQUE

PRÉSENTÉES

SYNTHÈSE ET ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DE TÉRAALCOBOLÉINES

PAR M. J. GELIN

PROPOSÉE POUR LE TITRE DE DOCTEUR-SCIENTIFIQUE



Présentée et soutenue publiquement le 10 mai 1968

1968

M. J. GELIN

Président du jury : M. J. GELIN
Membres du jury : M. J. GELIN

EDITIONS DE L'A.G.E.L.

20 Rue François-Garin - LYON 69

1968

DOYENS HONORAIRES

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

PROFESSEURS HONORAIRES

MM. de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MOUSSA, JAFFARD, EYRAUD Henri,
DEJARDIN, VIRET, DUFAY Jean, AUMERAS.

DOYEN

M. BRACONNIER

ASSESSEURS

MM. L. DAVID , BOIDIN

PROFESSEURS

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique
DREUX	Chimie organique
TEICHNER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552626_0013

MM. PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes mathématiques de la physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale
UZAN	Physique
LEGAY	Biologie animale
LAFORGUE	Physique
GERMAIN	Chimie
CHENEVOY	Géologie appliquée
BIGAY	Astronomie

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM. FERON	Mathématiques
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
M ^{le} MAITROT	Physique
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique C. S. U.
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C. S. U.
M ^{le} GAUTHERON	Chimie biologique
MM. DESCOTES	Chimie organique
ERBEIA	Physique
M ^{me} ERICSON	Physique générale
MM. LEMOIGNE	Botanique
MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des fluides
MICHEL Georges	Biochimie
PICARD Philippe	Mathématiques
LEBRETON	Biologie végétale
TOUSSET	Chimie propédeutique

MAITRES DE CONFERENCES

MM. DEMARCQ	Géologie générale
DAVID Jean	Biologie animale
FEUVRAIS	Physique-Electricité
SCHMITT	Physique C. P. E. M.

MM. LAURENT	Chimie organique
ROT	Mathématiques
BETHOUX	Mathématiques T. M. P.
GUSAKOW	Physique
Mle THOMAS	Chimie minérale
MM. BUCHWALTER	Mathématiques
BOUZON	Mathématiques C. S. U.
COSNIER	Psychophysiologie
Mle LAMOUR	Biologie végétale
MM. PORTHAULT	Chimie C. S. U.
VALLET	Chimie macromoléculaire
HAUGAZEAU	Analyse numérique
ENAY	Géologie
BERTHET	Biologie végétale C. P. E. M.
BRUN	Biologie animale
DELMAU	Physique
EL BAZ	Physique-Electricité
FONTANGES	Physiologie
HUET	Chimie C. P. E. M.
REMOND	Mathématiques

MAITRE DE CONFERENCE ADJOINT

M. PIERRON Chimie

CONSEILLER ADMINISTRATIF

M. BURNET

SECRETAIRE PRINCIPAL HONORAIRE

M. ROUX

A LA MEMOIRE DE MON MAITRE

LE PROFESSEUR J. COLONGE

Témoignage d'une admiration profonde

et d'une respectueuse gratitude.

A MONSIEUR G. DESCOTES

PROFESSEUR DE CHIMIE ORGANIQUE
A LA FACULTE DES SCIENCES DE LYON
CHEF DE LABORATOIRE
A L'ECOLE SUPERIEURE DE CHIMIE INDUSTRIELLE
DE LYON

En témoignage de ma reconnaissance .

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MON FILS

A TOUS CEUX QUI ME SONT CHERS

Le présent travail a été effectué de 1964 à 1967 dans le Laboratoire de Chimie Organique II de la Faculté des Sciences de LYON .

Avant de l'exposer, nous tenons à honorer la mémoire de Monsieur le Professeur J. COLONGE qui a inspiré le sujet de cette thèse et dont la disparition il y a tout juste un an nous a tous douloureusement marqués. Nous le remercions pour la sollicitude et la profonde humanité avec lesquelles il nous a sans cesse conseillé, mettant à notre service sa haute compétence scientifique qu'il a toujours su entourer de gentillesse et simplicité.

Qu'il nous soit permis de remercier Monsieur le Professeur G. DESCOTES de la bienveillante attention qu'il a constamment portée à nos recherches. Nous lui sommes particulièrement reconnaissant d'avoir accepté spontanément de nous prendre dans son service et de superviser la dernière partie ainsi que la rédaction de ce travail.

Nous remercions Monsieur le Professeur J. DREUX pour l'honneur qu'il nous a fait en voulant bien accepter de présider notre Jury.

Nous sommes heureux de remercier Monsieur le Professeur R. GELIN de l'Institut National des Sciences Appliquées d'avoir bien voulu faire partie de notre Jury.

Cette étude a pu être menée à bien grâce à l'appui matériel de la Société RHODIACETA. Nous exprimons toute notre gratitude à Monsieur CHAMBION, Directeur des Recherches Nylon-Tergal pour la constante attention qu'il a portée à notre travail.

Nous n'oublions pas ce que nous devons à Messieurs les Professeurs de l'Ecole Supérieure de Chimie Industrielle de LYON dont l'enseignement et les conseils nous ont été précieux.

Nos remerciements s'adressent également au personnel de Laboratoire de Microanalyse CNRS de LYON et en particulier à Messieurs R. SEMET et M. ROCHE pour leur amicale collaboration.

Nous tenons à remercier le Service de Résonance Magnétique Nucléaire et plus particulièrement Messieurs J. DELMAU et J-C. DUPLAN ainsi que Mademoiselle M-F. CADOT pour leur aide constante au cours de ce travail.

Nous remercions vivement Madame MERLE et Mademoiselle FARGIER de la collaboration qu'elles ont apportée à la rédaction de cet exposé.

Nous nous garderons d'oublier tous nos camarades de laboratoire qui ont su entourer ces trois années de travail d'une atmosphère sympathique et agréable. Qu'ils trouvent ici le témoignage de notre amitié.

ABREVIATIONS EMPLOYEES

ABREVIATIONS GENERALES

C.P.V.	:	chromatographie en phase vapeur analytique
C.P.V.P.	:	chromatographie en phase vapeur préparative
I.R.	:	infrarouge
U.V.	:	ultraviolet
R.M.N.	:	Résonance magnétique nucléaire

ABREVIATIONS INFRAROUGE

ν	:	vibration de valence
δ	:	vibration de déformation
FF	:	absorption forte
F	:	absorption moyenne
M	:	absorption faible

ABREVIATIONS DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

δ	:	glissement chimique exprimé en parties par million (ppm) avec comme référence interne le tétraméthylsilane
J	:	constante de couplage en cycles par seconde (cps)
s	:	singlet
d	:	doublet
t	:	triplet
q	:	quadruplet
m	:	multiplet

INTRODUCTION

Les trichlorovinylcarbinols précédemment synthétisés par addition des organométalliques sur le chloral (1) permettent d'obtenir, par halogénéation directe, des polyhalogénures, dont les propriétés sont mal connues.

Notre travail a donc comporté les étapes suivantes :

- Dans un premier chapitre , la synthèse des tétrachlorooléfines (II) a montré également un processus d'isomérisation de (II) en (VI). Les structures isomères (II) et (VI) ont été identifiées et différenciées par certaines réactions d'élimination



- Dans un deuxième chapitre , l'action de certains agents nucléophiles, a été envisagée sur les composés (II).

La substitution pouvait être réalisée sur différents sites électrophiles; selon la nature des réactifs nucléophiles ces divers types de substitution ont été effectivement observés.

- Dans un dernier chapitre , l'hydrolyse alcaline des produits de substitution nucléophile obtenus avec (II) conduisent également à plusieurs composés, tels qu'acides insaturés ou cyclopropaniques dont les synthèses seront réalisées.

CHAPITRE I

SYNTHESE ET ISOMERISATION DE TETRACHLORO- 1,1,1,4 OLEFINES

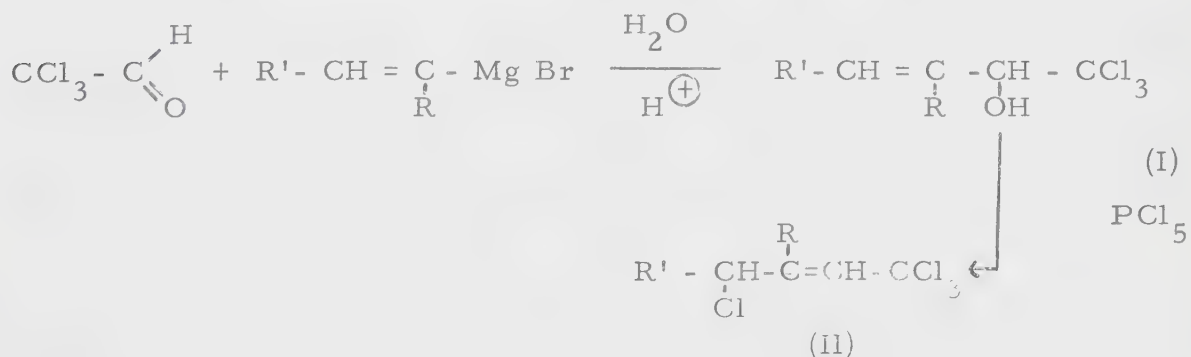
CHAPITRE I

SYNTHESE ET ISOMERISATION DE TETRACHLORO - 1,1,1,4 OLEFINES

1) - PARTIE THEORIQUE

A) SYNTHESE

Les trichlorométhylvinylcarbinols de type (I) ont été préparés par action des composés organomagnésiens vinyliques sur le chloral selon une méthode précédemment décrite par H. NORMANT et J. FICINI (1). L'halogénéation de tels alcools devait permettre l'obtention de tétrachloro-oléfines de type (II) si la transposition allylique se réalisait totalement.



J. COLONGE et G. LARTIGAU (5) ont obtenu cette transposition à partir du trichlorométhylvinylcarbinol (I ; R = R' = H) en utilisant le pentachlorure de phosphore comme agent d'halogénéation. Cette réaction reprise, puis étendue à d'autres alcools a permis d'obtenir les résultats suivants :

(IIa)	R = H	R' = H	Rdt = 85 %
(IIb)	R = CH ₃	R' = H	Rdt = 94 %
(IIc)	R = H	R' = CH ₃	Rdt = 86 %

La stéréochimie de ces composés a pu être établie par des considérations spectrales : Nous observons en infrarouge la disparition totale des bandes vinyles caractéristiques à 915 et 990 cm^{-1} . Par contre apparaît pour (IIa) et (IIc) une bande à 960 cm^{-1} correspondant à une double liaison -CH = CH-trans.

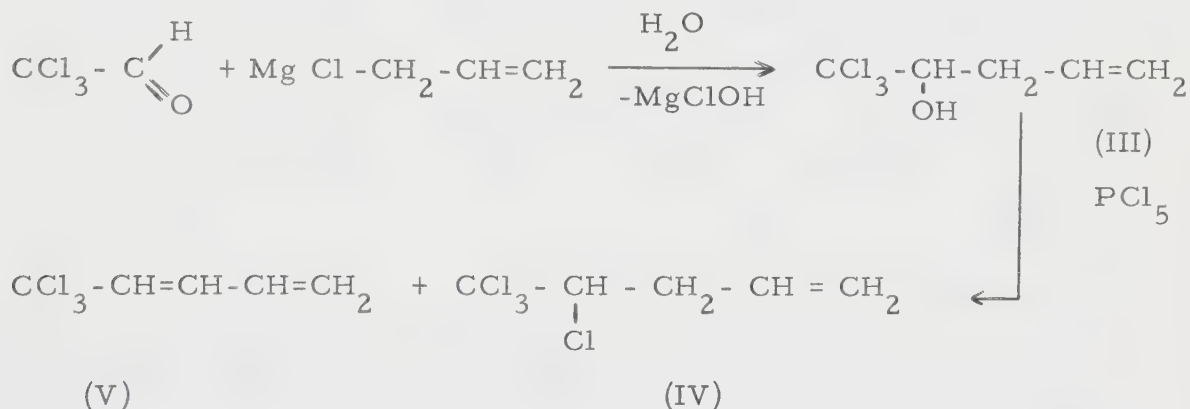
La R. M. N. confirme, dans tous les cas, la disparition de l'enchaînement vinyle et par cette technique il a été possible de préciser la stéréochimie des doubles liaisons formées. En effet dans le cas du tétrachloro-1,1,1,4 butène-2 (IIa) le système ABX_2 formé par les 4 protons, qui se traduit par une figure complexe, a pu être résolu à l'aide de la double résonance. En irradiant les deux protons du groupement chlorométhyle par un champ extérieur, les couplages AX et BX sont supprimés et la figure obtenue est celle de deux systèmes AB correspondant à : $J_{\text{AB trans}} = 14 \text{ cps}$ (70 %) et $J_{\text{AB cis}} = 8 \text{ cps}$ (30 %)



Ainsi il a été possible de déceler pour le dérivé (IIa) deux isomères qui n'étaient pas caractérisés par infrarouge. L'intégrale des pics de résonance permet d'attribuer aux deux formes cis et trans les pourcentages précédents.

Pour les autres tétrachlorobutènes il n'a pas été possible de préciser la stéréochimie de la double liaison. Dans le cas de (IIc) la forme trans mise en évidence par infrarouge paraît être cependant prépondérante.

- Un autre essai d'halogénéation a été tenté avec le trichloro-1,1,1-pentène-4 ol-2 (III) préparé par action du chlorure d'allylmagnésium sur le chloral selon (2)



On observe, avec de faibles rendements (10 %), la formation de produit de substitution à savoir le tétrachloro-1,1,1,2-pentène-4 (IV) accompagné d'un produit d'élimination correspondant au trichloro-1,1,1-pentadiène-2,4 (V) dont le spectre infrarouge indique la présence de deux doubles liaisons conjuguées (1650 cm^{-1} et 1590 cm^{-1}) dont l'une est vinylique (3035 cm^{-1} et 920 cm^{-1}). La stéréochimie de la double liaison $-\text{CH} = \text{CH}-$ n'a pu être précisée.

- L'ensemble de ces résultats indique que la transposition allylique est générale et totale quel que soit le degré de substitution de la double liaison en α du groupement hydroxyle. Dans le cas de l'alcool β éthylnique (III) la substitution de l'atome de chlore au groupement hydroxyle est difficile et on observe la formation de produit d'élimination correspondant à une structure conjuguée stable.

B) ISOMERISATION DES TETRACHLORO-1,1,1,4 OLEFINES

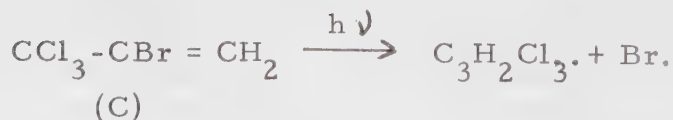
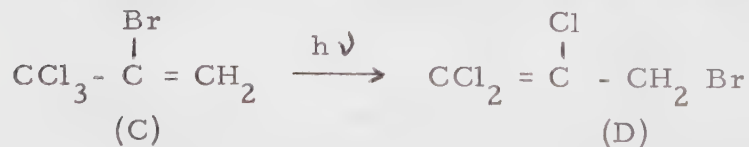
I- GENERALITES

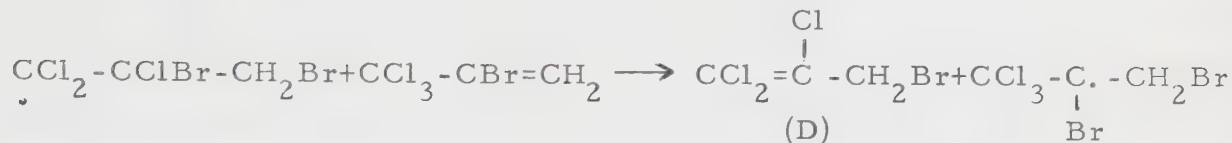
R. JACOB et A. KIRRMANN (3) ont montré que sous l'influence de certains agents tels que le pentachlorure de phosphore et le chlorure de thionyle, le trichloro-1,1,1 isobutène (A) et le trichloro-1,1,1 propène (B) pouvaient s'isomériser respectivement en trichloro-1,1,3 isobutène (A') et trichloro-1,1,3 propène (B')



D. KUNDIGER et H. PLEDGER (4) ont complété cette étude en montrant que cette isomérisation se produisait aussi en présence d'acides de LEWIS, accepteurs d'électrons, tels que le chlorure d'aluminium, le chlorure ferrique, le chlorure stannique. Enfin, dans des travaux récents, A. N. NESMEYANOV (6) étudiant l'isomérisation du trichloro-3,3,3 bromo-2 propène (C) a établi deux types de mécanismes.

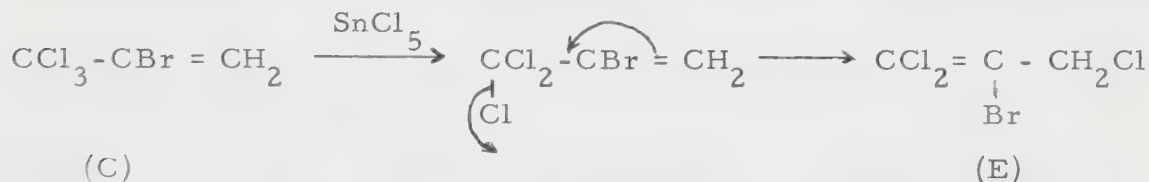
1 - Isomérisation homolytique , sous l'influence de rayons ultraviolets , en trichloro-1,1,2 bromo-3 propène (D)





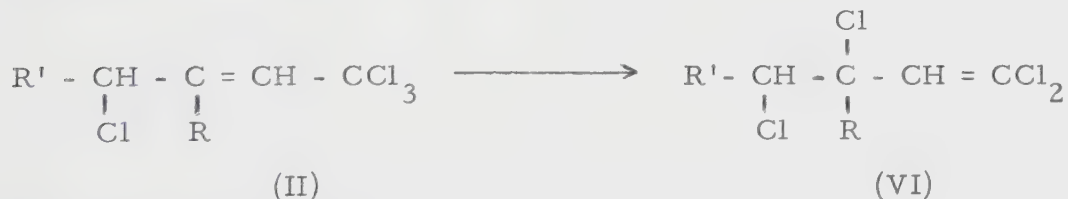
2 - Isomérisation hétérolytique

Transformation du trichloro-3, 3, 3 bromo-2 propène (C) en trichloro-1, 1, 3 bromo-2 propène (E) en présence de chlorure stannique



2- RESULTATS OBTENUS

Les tétrachloro-1, 1, 1, 4 oléfines (II) précédemment obtenues se transposent également en tétrachloro-1, 1, 3, 4 oléfines (VI) suivant la réaction générale.



Cette isomérisation est totale et peut se produire :

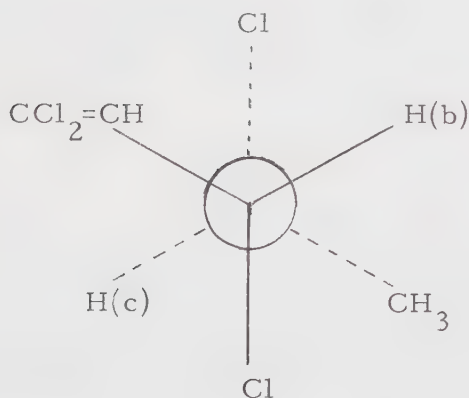
- thermiquement
- en présence de lumière
- sous l'action d'un catalyseur acide de LEWIS comme le chlorure d'aluminium.

a) - Identification des composés (VI)

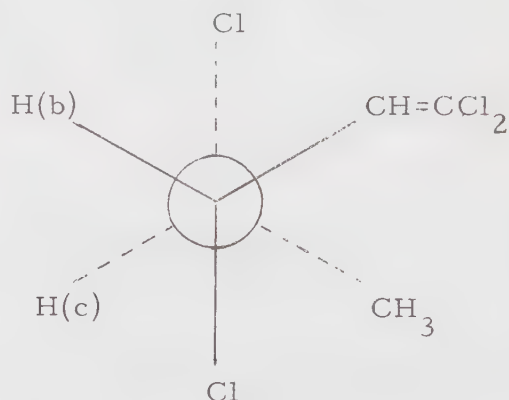
Il a été possible par infrarouge de suivre l'évolution de (II) en (VI) en repérant d'une part, la disparition de la bande $-\text{CH}=\text{CH}-$ trans vers 960 cm^{-1} et d'autre part l'apparition d'une bande vers 1630 cm^{-1} (vibration $\text{C}=\text{C}$ dans le groupement $\text{CCl}_2=\text{CH}$) déjà indiquée par J. SHELTON (7) pour le trichloro-1, 1, 3 propène préparé par isomérisation du trichloro-1, 1, 1 propène.

Les spectres de R. M. N. de (VI) complètent ces informations en montrant l'existence d'un seul proton éthylénique.

Le cas du tétrachloro-1, 1, 3, 4 méthyl-4 butène-1 (VIc ; $\text{R}=\text{H}$, $\text{R}'=\text{CH}_3$) est particulièrement intéressant car les deux diastéréoisomères formés ont pu être isolés, puis identifiés, par leurs spectres de R. M. N.



Erythro 60 %



Thréo 40 %

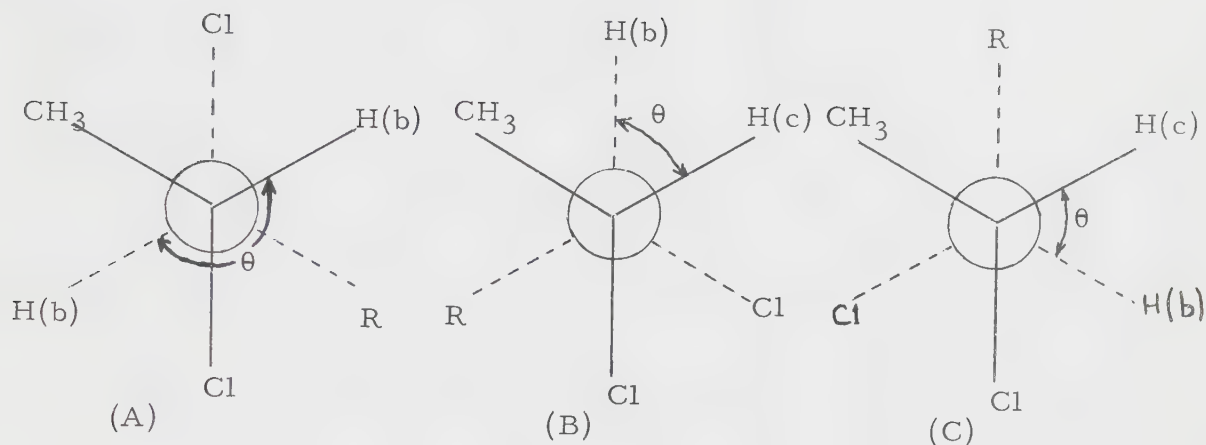
Il apparait en effet une nette différence entre les couplages des deux protons (b) et (c) :

$$J_{bc} = 6,5 \text{ cps}$$

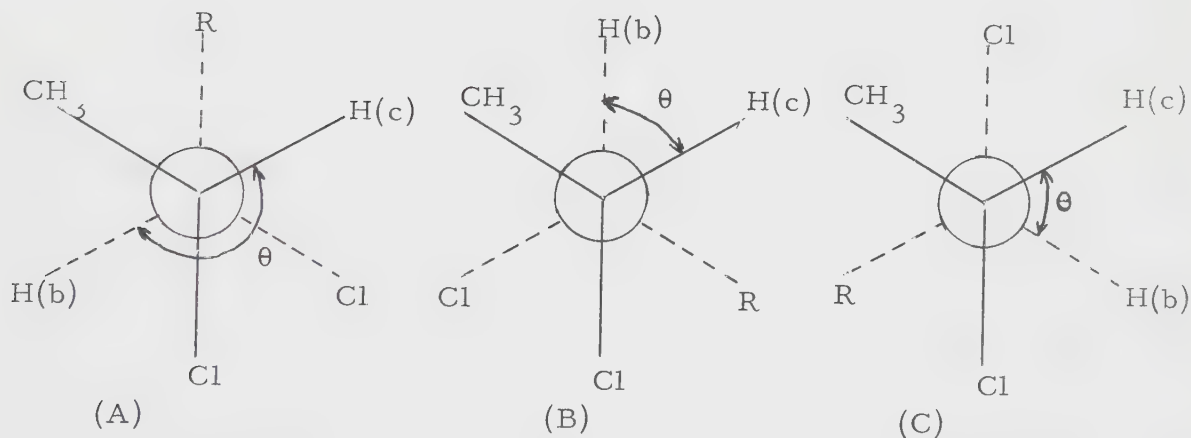
$$J_{bc} = 4 \text{ cps}$$

Représentons si $\text{R} = \text{CCl}_2 = \text{CH}$, les trois conformères possibles pour chaque diastéréoisomère de (VIc)

Composé Erythro



Composé Thréo



La valeur de la constante de couplage J_{bc} dépend comme l'a montré M. KARPLUS (8) et (9) de la valeur de l'angle θ et elle est maximum pour $\theta = 180^\circ$.

En utilisant ces données C. KINGSBURY (10) a étudié le couplage des protons (b) et (c) en faisant varier la nature de R (tableau 1).

Du fait de la répulsion entre les deux atomes de chlore le conformère A (pour lequel $\theta = 180^\circ$) est en plus grande population dans le composé érythro alors qu'il est minoritaire dans le composé thréo. Il en résulte que :

$$J_{bc} \text{ érythro } > J_{bc} \text{ thréo }$$

TABLEAU 1

Isomère	R	J_{bc} (c p s)
Méso	CH_3	7,4
Thréo	CH_3	3,45
Erythro	$\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	9,2
Thréo	$\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$	3,7
Erythro	$\text{C}-(\text{CH}_3)_3$	2,36
Thréo	$\text{C}-(\text{CH}_3)_3$	1,40

La transposition de ces résultats à $\text{R} = \text{CCl}_2 = \text{CH}$, permet d'attribuer les configurations érythro pour le composé $J_{bc} = 6,5$ c p s et thréo pour le composé $J_{bc} = 4$ c p s

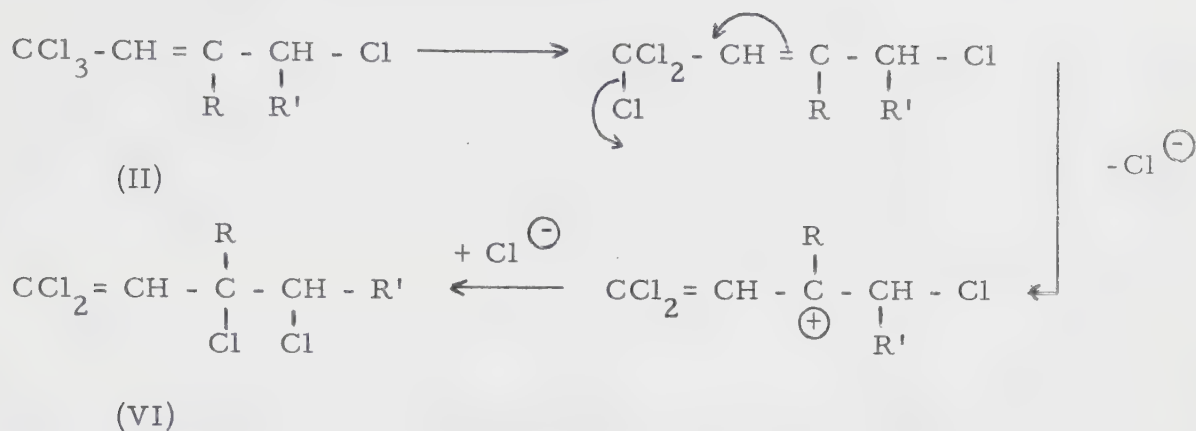
Cette attribution est confirmée par des réactions d'élimination étudiées pour chaque diastéréoisomère.

Remarque : Dans le but de bloquer les conformations préférentielles, des spectres de R.M.N. ont été effectués dans différents solvants et à basse température.

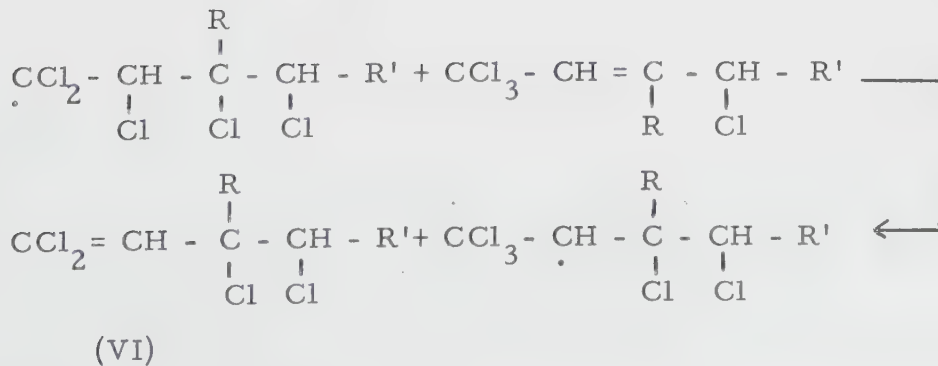
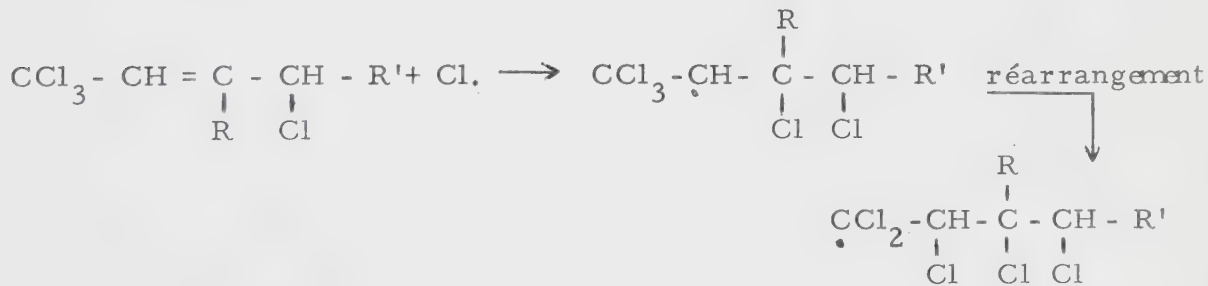
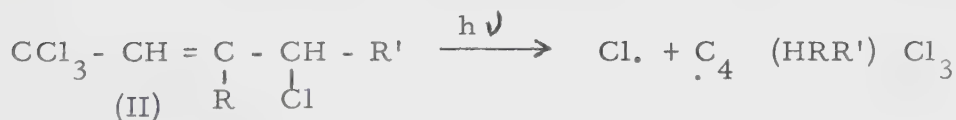
Les variations de J_{bc} demeurent faibles ; ainsi avec le pentane normal à -70°C J_{bc} érythro = 7 c p s et J_{bc} thréo = 3,5 c p s

3 - CONDITIONS ET CINETIQUE DE L'ISOMERISATION

Pour une même température, l'isomérisation de (II) en (VI) est beaucoup plus rapide en présence de lumière que par le seul effet thermique; ainsi, la réaction essentiellement ionique responsable de l'isomérisation thermique doit s'accompagner d'une réaction homolytique.

a)- Mécanisme ionique

Les acides de LEWIS tels que le chlorure d'aluminium en facilitant le départ de l'ion chlorure, accélèrent la réaction.

b)- Mécanisme homolytique. Analogue à celui de NESMEYANOV(6)

La cinétique de l'isomérisation thermique a été étudiée pour (IIa). L'évolution de (IIa) en (VIa) suit une courbe d'allure exponentielle qui permet de calculer l'ordre de la réaction par rapport à (IIa). Cet ordre est voisin de 3/2 ce qui permet d'écrire :

$$V = k (1 - x)^{3/2}, \quad x \text{ étant la fraction de (IIa) isomérisée.}$$

L'isomérisation de (IIa), mélange de deux formes cis et trans semble donc être une réaction complexe.

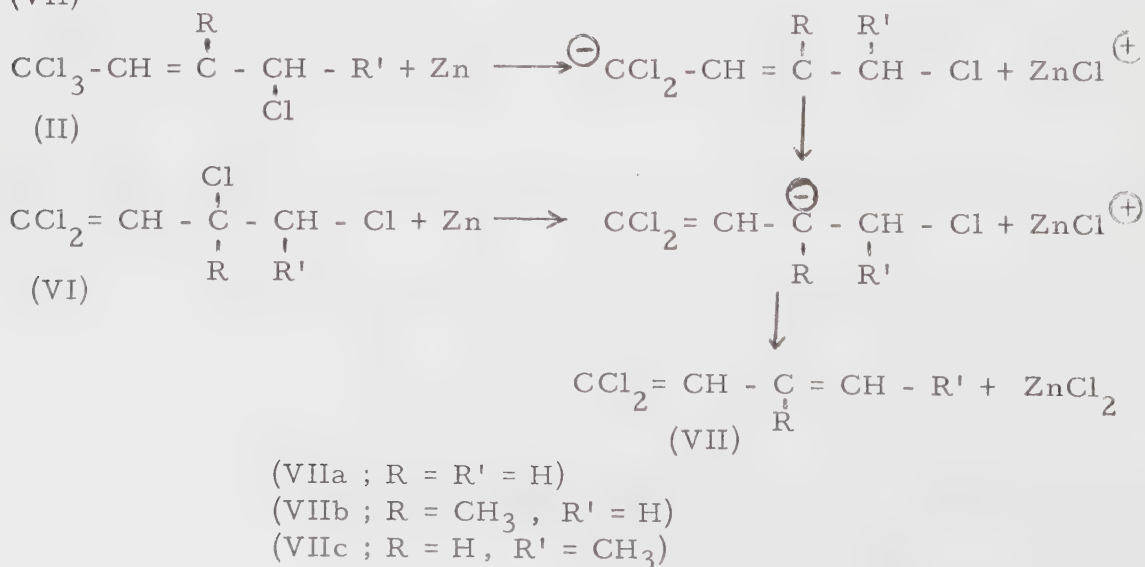
C) DIFFERENCIATION CHIMIQUE DES TETRACHLORO-1,1,1,4
OLEFINES ET DE LEURS ISOMERES.

Chaque composé a été soumis à deux réactions d'élimination

- Départ d'une molécule de chlore par action du zinc
- Départ d'une molécule d'acide chlorhydrique par action de la potasse alcoolique.

1 - Action du Zinc

A partir des composés (II) ou (VI) le traitement par la poudre de zinc a permis d'obtenir les mêmes dichloro-1,1 alcoyl butadiènes-1,3 (VII)



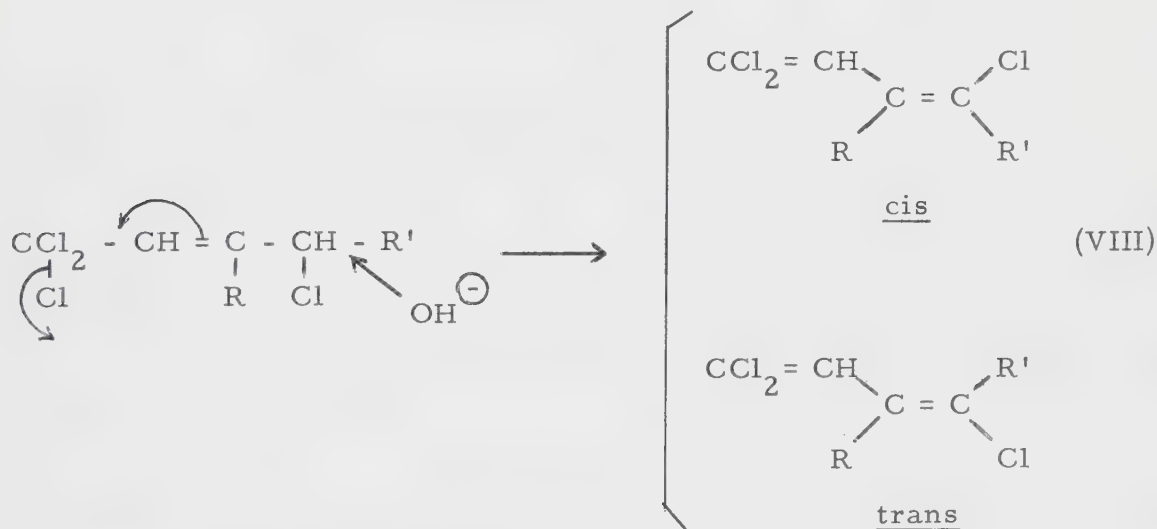
Le passage par l'intermédiaire d'un carbanion a été suggéré par S. WINSTEIN (11) pour des dihalogénoalcane vicinaux.

Les spectres infrarouges de ces composés montrent la présence de deux doubles liaisons conjuguées vers 1650 cm^{-1} . Cette conjugaison est également vérifiée pour (VIIb) par spectrographie ultraviolette. Dans le cas de (VIIc) le spectre infrarouge présente une absorption -CH = CH- trans vers 960 cm^{-1} . En outre, les composés (VIIa) et (VIIb) ont été identifiés avec les produits déjà préparés par (12).

2 - Action de la potasse alcoolique

Elle a permis de différencier les isomères (II) et (VI)

a) - Le réactif basique $\text{OH}^{\ominus}$ attaque la molécule de (II) sur l'hydrogène porté par le carbone 4



(VIIIa ; $\text{R} = \text{R}' = \text{H}$)

(VIIIb ; $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$)

(VIIIc ; $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$)

Les deux doubles liaisons conjuguées ont été mises en évidence essentiellement par spectrographie ultraviolette où l'on observe une large absorption vers $250\text{ m}\mu$.

Le spectre de R. M. N. de (VIIIb) indique la présence de deux isomères cis et trans. En effet le doublet des trois protons du groupe

méthyle est déplacé, dans la forme trans, vers les champs faibles, du fait de la proximité de l'atome d'halogène.

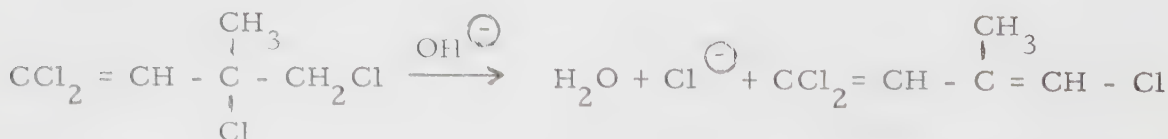


L'intégrale des pics de résonance permet d'attribuer 15 % à la forme trans et 85 % à la forme cis. Rien ne peut être précisé, dans les autres cas, sur la stéréochimie de la double liaison.

b) - La déchlorhydratation des tétrachloro-1, 1, 3, 4 oléfines (VI) ne suit pas un mécanisme général. Le réactif basique agit différemment suivant la nature de R et R'.

- Ainsi dans le cas de (VIb) le réactif OH^- attaque la molécule au niveau du carbone 4. Il y a formation de trichloro-1, 1, 4 méthyl-3 butadiène-1, 3 identique à celui issu de la déchlorhydratation de (II b) mais la proportion des formes cis et trans diffère sensiblement.

forme trans 25 %
forme cis 75 %

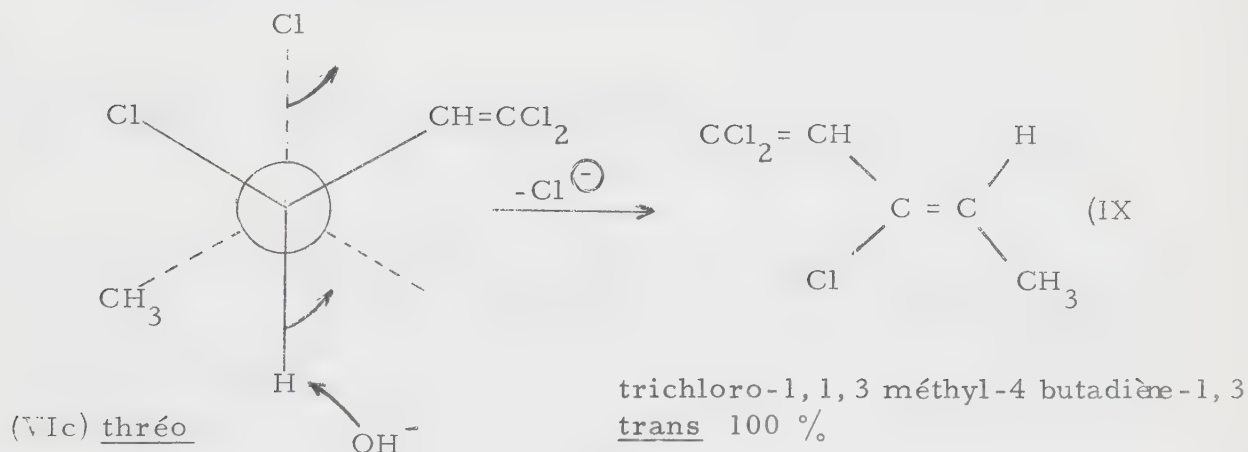
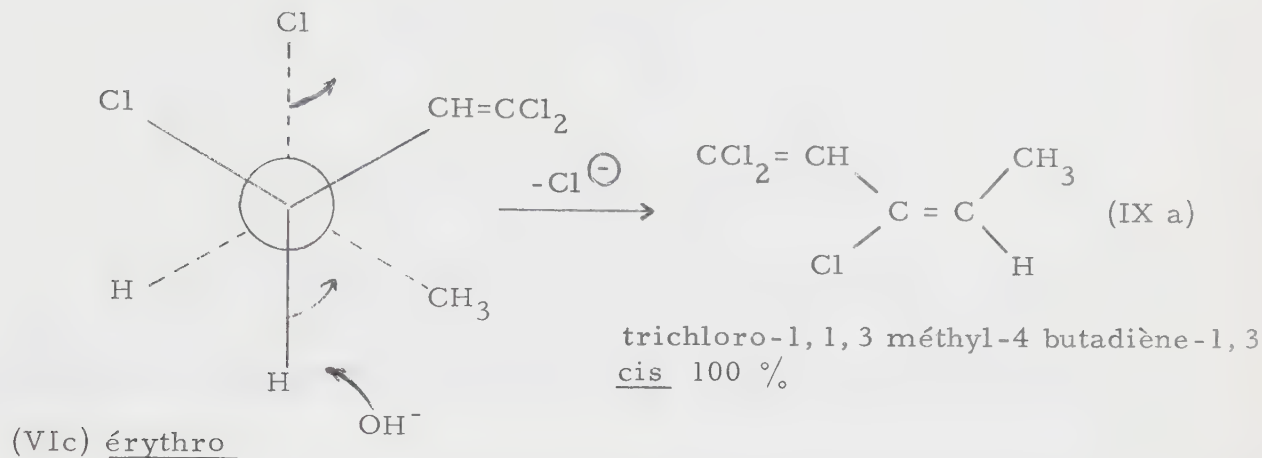


(VI b)

(VIII b) cis et trans

- Par contre dans le cas de (VI c) l'agent basique OH^- attaque l'atome d'hydrogène porté par le carbone 3. De plus la stéréospécificité de la réaction a permis, en accord avec les travaux de CRAM (13) et WINSTEIN (11), de différencier les deux diastéréoisomères (VI c) érythro et (VI c) thréo.

Chacun d'eux se déchlorhydrate par un mécanisme d'élimination trans en un chlorobutadiène de stéréochimie bien définie



Les deux composés cis et trans ont été différenciés par leurs spectres R. M. N. et présentent en C. P. V. des temps de rétention différents.

Il a été vérifié qu'à partir d'un mélange (VI c) érythro et thréo on obtenait un mélange de même composition d'isomères cis et trans.

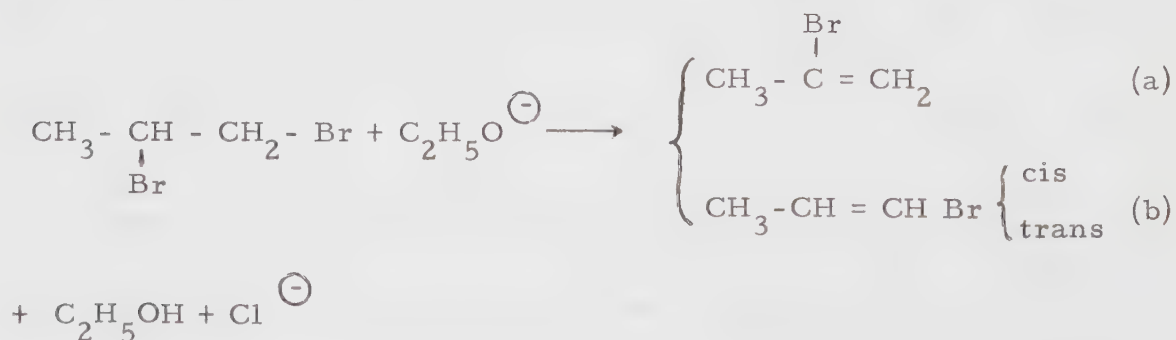
II - PARTIE EXPERIMENTALE

A) PREPARATION DES ALCOOLS ETHYLENIQUES TRICHOLORES

1°) Matières premières

a) Le chlorure de vinyle, issu d'une bouteille sous pression, est dissout par barbotage dans le tétrahydrofurane anhydre après avoir été desséché sur deux tubes à chlorure de calcium.

b) Les bromo-1 et bromo-2 propènes sont préparés à partir du dibromo-1,2 propane qui est débromhydraté par la méthode de M.S. KHARASH (14) au moyen de l'éthylate de sodium



Les produits sont séparés par distillation sur une colonne de 1 mètre à garnissage de perles. La teneur de chaque fraction en isomères (a) et (b) est établie par C.P.V. sur colonne Apiezon L 20 %, 2 m., à 60°C.

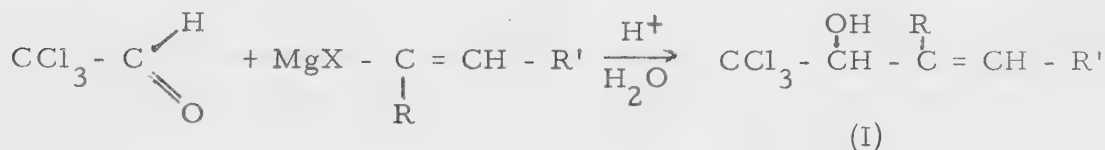
Nous avons isolé :

- le bromo-2 propène $E_b = 48^{\circ}4$, $n_D^{25} = 1,4440$

- et le mélange $\left\{ \begin{array}{l} 2/3 \text{ bromo-1 propène } \underline{\text{cis}} : E_b = 58,5^{\circ}C, n_D^{25} = 1,4544 \\ 1/3 \text{ bromo-1 propène } \underline{\text{trans}} : E_b = 64,5^{\circ}C, n_D^{25} = 1,4532 \end{array} \right.$

c) Le chloral anhydre est préparé à partir de l'hydrate de chloral distillé deux fois avec 1,8 fois son poids d'acide sulfurique concentré, puis conservé sur anhydride phosphorique

2°) Préparation des trichlorométhylvinylcarbinols (I)



La méthode employée est celle de H. NORMANT et J. FICINI (1) légèrement modifiée. L'halogénure vinylique est dissout dans le tétrahydrofurane anhydre, puis 10 cm³ de cette solution sont coulés sur le magnésium en fins copeaux placés dans un ballon tricol muni d'un réfrigérant, boule à brome, gaine thermométrique et agitation mécanique.

Le magnésium a été recouvert de tétrahydrofurane anhydre. On chauffe à reflux et on amorce la réaction en ajoutant un peu de bromure d'éthylmagnésium préparé à part dans un tube à essai. Lorsque la réaction a démarré, ce qui nécessite un temps plus ou moins long, on reprend l'addition de la solution d'halogénure en veillant à maintenir, sous une agitation lente, la température dans le ballon aux environs de 50°C. Le milieu prend une teinte brune caractéristique. Lorsque l'addition de l'halogénure est terminée, au bout de plusieurs heures, on complète la réaction par un chauffage de deux heures sous agitation. Il reste néanmoins au fond du ballon toujours un peu de magnésium qui n'a pas été attaqué.

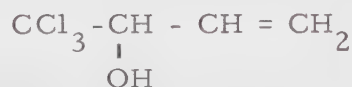
Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à -20°C par un bain acétone-carboglance. La solution de chloral dans l'éther anhydre est alors ajoutée goutte à goutte. La réaction est fortement exothermique et l'on doit veiller à maintenir la température du milieu nettement en dessous

de zéro degré afin d'éviter la formation de goudrons. On laisse ensuite le milieu réactionnel revenir à température ambiante et on complète la réaction par une agitation d'environ une heure.

Le mélange réactionnel est alors hydrolysé par de la glace et de l'acide chlorhydrique commercial. La couche organique est décantée puis on extrait les couches aqueuses à l'éther. L'ensemble des couches organiques est lavé jusqu'à neutralité par du bicarbonate de soude, puis séché sur sulfate de sodium anhydre.

On chasse les solvants et distille l'alcool sous pression réduite.

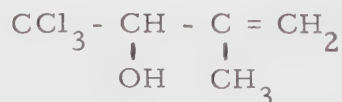
- Trichloro-1, 1, 1 butène-3 ol-2 (Ia)



Réactifs :	Chloral	230 g (1,56 moles)
-----	Mg	57 g (2,36 at. g) excès 50 %
	Chlorure de vinyle	200 g (3,20 moles) excès 100 %
	T.H.F.	{ 260 ml sur Mg
	900 ml	
		{ 640 ml avec le chlorure de vinyle
	Ether anhydre	220 ml

On obtient 230 g d'alcool (Ia). Liquide incolore, Rdt = 83 %, Eb₁₇ = 75-80°C. En accord avec (1) et (62).

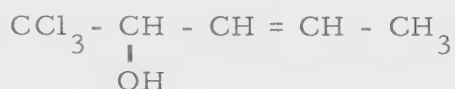
- Trichloro-1, 1, 1 méthyl-3 butène-3 ol-2 (Ib)



Réactifs :	Chloral	200 g (1,34 moles)
-----	Mg	35,5 g (1,48 at. g) excès 10,5 %
	Bromo-2 propène	162 g (1,34 m.)
	T.H.F.	{ 150 ml sur Mg
	630 ml	
		{ 480 ml avec le bromo-2 propène .
	Ether anhydre	200 ml

On obtient 168 g d'alcool (Ib). Liquide incolore, Rdt=54 % ,
 $Eb_{0,4} = 58^{\circ}C$, $n_D^{25} = 1,4980$. En accord avec (1) .

- Trichloro-1, 1, 1 pentène-3 ol-2 (Ic) cis et trans

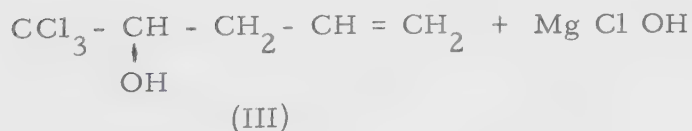
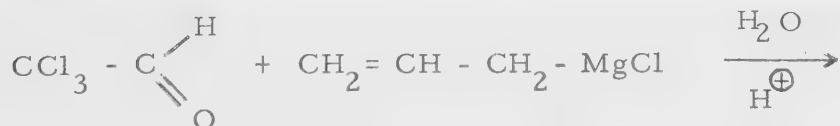


Réactifs : Chloral 215 g (1,46 m)
 ----- Mg 44,2 g (1,84 at. g) Excès 26 %
 Bromo-1 propène $\left\{ \begin{array}{l} \text{cis } 65 \% \\ \text{trans } 35 \% \end{array} \right.$ 202 g (1,67 m.) Excès 15 %
 T.H.F. 750 ml $\left\{ \begin{array}{l} 200 \text{ ml sur Mg} \\ 550 \text{ ml avec le bromo-1 propène} \end{array} \right.$
 Ether anhydre 215 ml

On obtient 215 g d'alcool (Ic) $\left\{ \begin{array}{l} 65 \% \text{ cis} \\ 35 \% \text{ trans} \end{array} \right.$ Liquide incolore, Rdt= 78 % ,
 $Eb_{13} = 87^{\circ}C$, $n_D^{25} = 1,5030$. En accord avec (1) .

Les deux isomères cis et trans n'ont pu être séparés quantitativement, mais la C. P. V. de l'alcool (Ic) sur colonne Carbowax à $220^{\circ}C$ montre deux pics accolés.

3°) Préparation du trichloro-1, 1, 1 pentène-4 ol-2



On emploie le même procédé que celui de DREYFUSS (15).
 Notons simplement qu'au cours de l'addition des réactifs, il se forme une masse compacte dans le ballon ce qui nécessite une agitation lente , mais efficace.

Réactifs: Chlorure d'allyle	34,5 g (0,45 m)
----- Chloral	66 g (0,45 m)
Mg	15 g (0,625 at. g) Excès 40 %
Ether anhydre	185 ml (50 ml sur Mg, 135 ml avec le chloral et le chlorure d'allyle).

On obtient 32 g d'alcool (III). Liquide incolore, Rdt = 41 % ,
 $Eb_{1,5} = 61^{\circ}C$. En accord avec (2) (15) et (16).

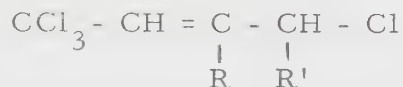
B) HALOGENATION DES ALCOOLS ETHYLENIQUES TRICHOLORES

1°) Mode opératoire

Il est voisin de celui adopté par LARTIGAU (5) et LEVENE (17). Le pentachlorure de phosphore finement broyé est mis en suspension dans l'éther anhydre, dans un ballon tricol avec agitation mécanique, boule à brome et réfrigérant ascendant. On ajoute goutte à goutte l'alcool en solution dans son volume d'éther anhydre, en maintenant la température du milieu entre $-5^{\circ}C$ et $-10^{\circ}C$.

La réaction est exothermique. On laisse ensuite le milieu revenir à température ambiante, pendant 45 minutes sous agitation. Puis on hydrolyse, en ajoutant goutte à goutte de l'eau glacée. Il se produit un fort dégagement de chaleur et l'on doit maintenir la température du milieu en dessous de $0^{\circ}C$ à l'aide d'un bain acétone-carboglance. La couche organique est alors décantée et on extrait plusieurs fois les couches aqueuses à l'éther.

L'ensemble des solutions éthérées est lavé plusieurs fois par 100 ml d'eau et neutralisé par du bicarbonate de soude. On sèche sur $CaCl_2$, réduit les couches organiques par évaporation du solvant, et distille sous pression réduite. Les produits polychlorés obtenus sont tous incolores et d'odeur agréable. Ils sont par contre très instables et tendent à se déchlorhydrater, ce qui explique les teneurs en carbone toujours légèrement supérieures à la théorie.

2°) Résultats expérimentauxa) Tétrachloro-1, 1, 1, 4 oléfines (II)

Les réactifs employés et les constantes physiques des produits obtenus sont consignés dans le Tableau 2 .

TABLEAU 2

Produit	(IIa) R = H R' = H	(IIb) R = CH ₃ R' = H	(IIc) R = H R' = CH ₃
Alcool	(Ia) 80 g (0,455 m)	(Ib) 85 g (0,45 m)	(Ic) 215 g (1,13 m)
Ether anhydre	295 ml	290 ml	605 ml
PCl ₅	104 g (0,5 m)	102 g (0,49 m)	258 g (1,24 m)
Quantité obtenue	75 g (liquide incolore)	87 g (liquide incolore)	202 g (liquide incolore)
Rdt	85 %	94 %	86 %
Eb°C/mmHg	90/21	62/0,9 (※)	59/1,2
²⁵ _n _D	1,5098	1,5132	1,5030
Analyse centésimale	C ₄ H ₄ Cl ₄		C ₅ H ₆ Cl ₄
	Produit déjà préparé par (5)	C Cal. %	28,94
		C Tr.	29,28
		H Cal. %	2,88
		H Tr.	2,89

(※) Il faut distiller (IIb) sous grand vide pour éviter une isomérisation en tétrachloro-1, 1, 3, 4 méthyl-3 butène-1 (VIb).

- Etude chromatographique

La C.P.V. des tétrachloro-1, 1, 4 oléfines (II) n'a pas donné de bons résultats car, sur colonne de C.P.V., ces produits se déchlorhydratent et s'isomérisent en tétrachloro-1, 1, 3, 4 oléfines (VI).

La chromatographie sur plaque de silicagel à 10 % de nitrate d'argent, avec l'hexane comme éluant a été plus intéressante.



1 - Rf = 5, 7/10

cis et trans 2 taches

2 - Rf = 9/10

La 1° tache correspond au mélange (IIa) cis et trans

La 2° tache à l'isomère transposé (VIa).



1 - Rf = 5, 7/10

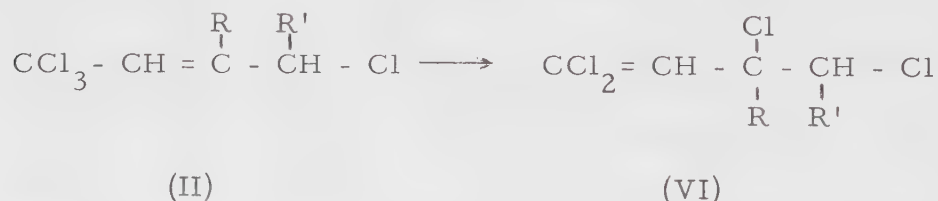
2 taches

2 - Rf = 8/10

La 1° tache correspond à (IIc)

La 2° tache à (VIc)

Conclusion : Par chromatographie sur plaque, nous n'avons pas réussi à séparer les isomères cis et trans des composés (II). Par contre, nous constatons qu'au contact de la plaque une partie de (II) s'isomérisse en tétrachloro-1, 1, 3, 4 oléfine (VI). C'est une méthode, autre que spectrale, qui permet de mettre en évidence la transformation de (II) en (VI).



-Données spectrales

1°) Infrarouge $\text{CCl}_3 - \text{CH} = \overset{\text{R}}{\text{C}} - \overset{\text{R}'}{\text{CH}} - \text{Cl}$ (II) (Tableau 3)

TABLEAU 3

Nature de l'absorption	(IIa ; R = R' = H)	(IIb; R=CH ₃ , R'=H)	(IIc; R=H, R'=CH ₃) (spectre N° 1)
ν CH dans -CH ₃ , -CH ₂ , -CH-	2965 cm ⁻¹ (M), 2860 cm ⁻¹ (M)	2980 cm ⁻¹ (M), 2920 cm ⁻¹ (M) 2850 cm ⁻¹ (M)	2975 cm ⁻¹ (M) 2920 cm ⁻¹ (M) 2860 cm ⁻¹ (M)
δ CH dans -CH ₃ , -CH ₂ , -CH-	1445 cm ⁻¹ (F) 1430 cm ⁻¹ (F)	1445 cm ⁻¹ (F) 1380 cm ⁻¹ (F)	1440 cm ⁻¹ (F) 1380 cm ⁻¹ (F)
ν C = C	1665 cm ⁻¹ (M)	1620 cm ⁻¹ (*) 1660 cm ⁻¹ (M)	1670 cm ⁻¹ (M)
ν C - Cl	700 cm ⁻¹ (FF) 740 cm ⁻¹ (FF) 800 cm ⁻¹ (FF)	740 cm ⁻¹ (FF) 790 cm ⁻¹ (FF)	735 cm ⁻¹ (FF) 780 cm ⁻¹ (FF)
ν CH dans -CH = CH-	3060 cm ⁻¹ (M)		3050 cm ⁻¹ (M)
δ CH dans -CH = CH- <u>trans</u>	960 cm ⁻¹ (FF)		955 cm ⁻¹ (FF)

(*) Cette bande est due à une faible quantité de tétrachloro-1, 1, 3, 4 oléfine (VIb) existant dans le produit (IIb).

2°) Résonance magnétique nucléaire

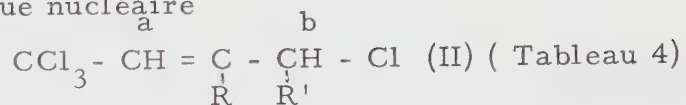
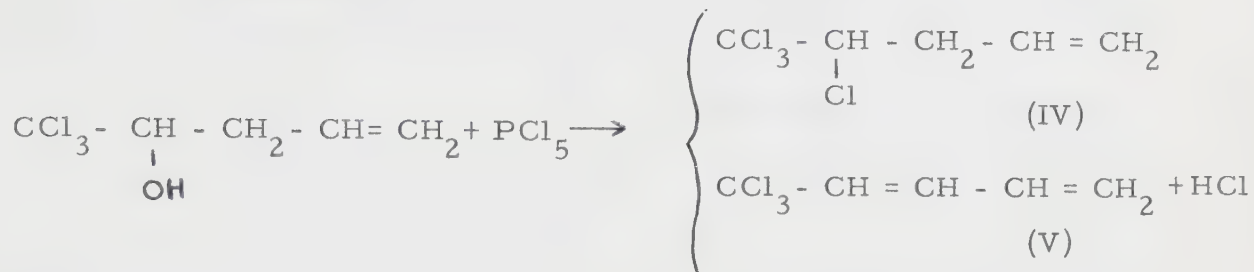


TABLEAU 4

Protons	(IIa; R=R'=H)	(IIb; R=CH ₃ , R'=H)	(IIc; R=H, R'=CH ₃)
a	$\delta = 6,40 \text{ ppm}$ (m)	$\delta = 6,5 \text{ ppm}$ (m)	$\delta = 6,30 \text{ ppm}$ 2 pics partie AA' d'un système AA'X $1/2(J_{AX} + J_{A'X}) = 3 \text{ cps}$
Protons de R		$\delta = 2,32 \text{ ppm}$ (d) $J_{\text{CH}_3-\text{a}} = 1,5 \text{ cps}$	
b	$\delta = 4,10 \text{ ppm}$ (m)	$\delta = 4,02 \text{ ppm}$ (s)	$\delta = 4,60 \text{ ppm}$ (m)
Protons de R'			$\delta = 1,68 \text{ ppm}$ (d) $J_{\text{CH}_3-\text{b}} = 6,5 \text{ cps}$

b) Cas particulier de l'halogénéation du trichloro-1, 1, 1 pentène-4
ol-2 (III)



A partir de 31 g d'alcool, le même mode opératoire que précédemment a permis d'isoler deux fractions égales

p = 12 mm 1) Eb 50 - 60°C 5 g
 2) Eb 60 - 90°C 5 g

La fraction 2 est formée essentiellement de composé (IV) isolé par C. P. V. P. sur Apiezon L 3 m à 150°C.

- Tétrachloro-1, 1, 1, 2 pentène-4 (IV)

$\text{CCl}_3 - \underset{\text{Cl}}{\underset{|}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$ Liquide incolore, $n_D^{25} = 1,4932$

		C	H
Analyse	$\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_4$	Cal. % 28,94	2,88
		Tr. 29,37	3,02

I. R. 1640 cm^{-1} (F) : ν C=C ; 790 cm^{-1} (F), 700 cm^{-1} (F) : ν C - Cl ;
 3075 cm^{-1} (M), 990 cm^{-1} (F), 930 cm^{-1} (F) : ν et δ CH dans $-\text{CH}=\text{CH}_2$

R. M. N. $\delta = 2,9$ ppm(m): 2 protons pour le CH_2 en α de la double liaison
 $\delta = 4,35$ ppm(m): 1 proton pour le CH en α de CCl_3
 $\delta = 5,3$ ppm(m): 2 protons pour le CH_2 vinylique
 $\delta = 5,85$ ppm(m): 1 proton pour le CH vinylique .

La fraction 1, contient un peu de composé (IV) et surtout du produit de déchlorhydratation (V) isolé aussi par C. P. V. P. sur Apiezon L à 150°C.

Trichloro-1, 1, 1 pentadiène-2, 4 (V)

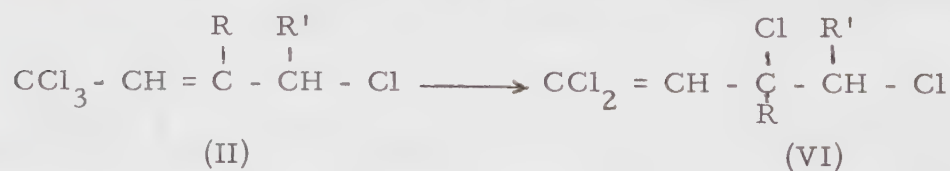
$\text{CCl}_3 - \overset{\text{a}}{\text{CH}} = \overset{\text{b}}{\text{CH}} - \overset{\text{c}}{\text{CH}} = \text{CH}_2$ Liquide incolore, $n_D^{25} = 1,5405$

Analyse	$\text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_3$		C	H
		Cal. %	35,02	2,91
		Tr.	35,52	2,95

I. R. $1650 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$, $1590 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$: $\vee$ C = C ; $785 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$,
 $600 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$, $660 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$: $\vee$ C - Cl ; $3035 \text{ cm}^{-1}(\text{M})$, $970 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$
 $920 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$: $\vee$ et δ CH dans $\text{CH} = \text{CH}_2$

R. M. N. $\delta = 3,5 - 4,2 \text{ p.p.m. (m)}$: 3 protons pour a, b, c
 $\delta = 5,8 - 6,7 \text{ p.p.m. (m)}$: 2 protons du CH_2 vinylo.

C) ISOMERISATION DES TETRACHLORO-1, 1, 1, 4 OLEFINES (II)



1°) Mode opératoire

a) Isomérisation thermique

Le produit (II) est placé dans un tube rodé surmonté d'un réfrigérant à air. Le tout est mis dans une étuve, à 165°C, le réfrigérant sortant par le haut de l'étuve.

Pour l'étude cinétique de l'isomérisation de (IIa ; R = R' = H) des prises d'essai sont effectuées à intervalles de temps déterminés.

b) Isomérisation en présence de lumière

Même mode opératoire que précédemment, le tube étant placé dans une enceinte contenant une lampe de 100 watts. La température de l'enceinte est de 165°C.

c) Isomérisation catalytique

1- Acide chlorhydrique

Opération effectuée sur (IIa ; R = R' = H) dans lequel on fait barboter jusqu'à saturation de l'acide chlorhydrique anhydre. Le tube contenant (IIa) est placé dans une étuve à 165°C. On constate que l'isomérisation est environ 5 fois plus rapide qu'en l'absence de catalyseur ?

2- Chlorure d'aluminium

Dans un ballon tricol avec agitation centrale on place 10 g de composé (IIa) et on ajoute 1 g de chlorure d'aluminium en poudre. L'isomérisation est totale au bout de 5 heures à température ordinaire. Elle peut être accélérée par chauffage. On distille directement le contenu du ballon .
Rdt = 90 %.

Cette méthode est la plus rapide et s'applique avec un égal succès à tous les composés (II).

2°) Etude cinétique de l'isomérisation du tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2
(IIa ; R = R' = H)



Elle a été effectuée par la méthode thermique, dans une étuve à 165°C. A intervalles de temps donnés, des prélèvements sont effectués et on détermine par dosage R. M. N. (spectre N° 3),le pourcentage d'isomère (VIa) formé. La courbe obtenue, en portant en ordonnée la concentration en composé (VIa) et en abscisse les temps, est d'allure exponentielle.

L'ordre de la réaction est calculé par la méthode de Van t'Hoff en considérant deux points de la courbe correspondant à des temps t_1 et t_2 et à des concentrations x_1 et x_2 en produit (VIa) avec $0 < x < 1$.

On peut écrire $v = k(1 - x)^\alpha = \frac{dx}{dt}$; α représente l'ordre de la réaction.

Aux instants t_1 et t_2 , on a :

$$v_1 = k(1 - x_1)^\alpha \Rightarrow \log v_1 = \log k + \alpha \log(1 - x_1)$$

$$v_2 = k(1 - x_2)^\alpha \Rightarrow \log v_2 = \log k + \alpha \log(1 - x_2)$$

$$\log v_2 - \log v_1 = \alpha [\log(1 - x_2) - \log(1 - x_1)]$$

$$\alpha = \frac{\log v_2 - \log v_1}{\log(1 - x_2) - \log(1 - x_1)}$$

Les vitesses v_2 et v_1 sont déterminées par la pente de la tangente à la courbe aux deux points choisis.

Nous avons ainsi trouvé $\alpha \neq 3/2$

Une vérification peut être faite en intégrant $\frac{dx}{dt} = k(1 - x)^\alpha$ entre 0 et t.

$$\frac{dx}{(1 - x)^\alpha} = k dt \quad \int_0^x \frac{dx}{(1 - x)^\alpha} = \int_0^t k dt$$

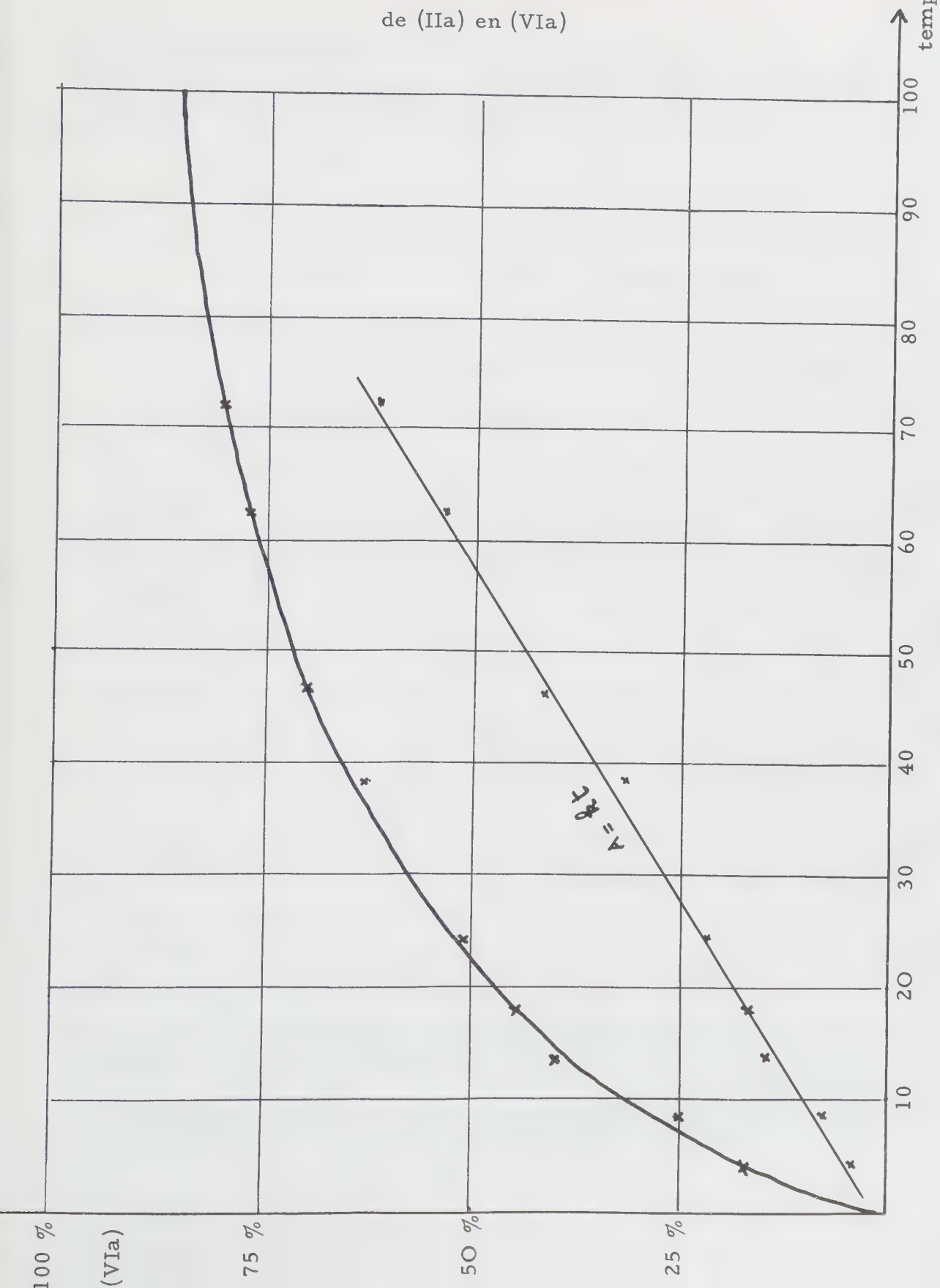
$$\text{soit} \quad \left[\frac{1}{(1 - x)^{\alpha-1}} - \frac{1}{1^{\alpha-1}} \right] \frac{1}{\alpha-1} = kt$$

$$\text{avec } \alpha = 3/2 \quad kt = \underbrace{2 \left[\frac{1}{(1 - x)^{1/2}} - 1 \right]}_A$$

Nous avons vérifié que A est bien une fonction linéaire du temps.

CINETIQUE DE L'ISOMERISATION

de (IIa) en (VIa)



Remarque : Il n'a pas été possible de calculer l'énergie d'activation de la réaction en faisant varier la température. En effet, le composé (IIa) même conservé à froid se déchlorhydrate très vite; l'acide chlorhydrique ainsi libéré catalyse la réaction et fausse donc les résultats des essais ultérieurs.

3°) Données expérimentales

a) chromatographie

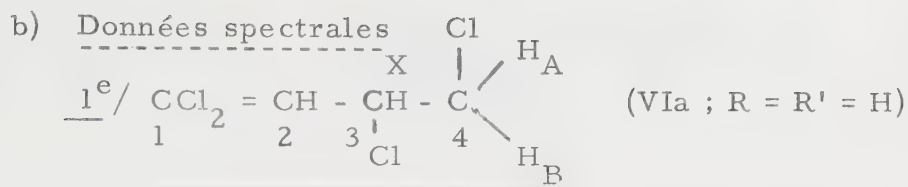
Les données chromatographiques concernant les tétrachloro-1, 1, 3, 4 oléfines (VI) sont consignées dans le Tableau 5.

TABLEAU 5

	(VIa; R=R'=H)	(VIb; R=CH ₃ , R'=H)	ERYTHRO (VIc; R=H, R'=CH ₃)	THREO (VIc; R=H, R'=CH ₃)
Phase stationnaire	Apiezon L 20 %	Apiezon L 20 %	Apiezon L 30 % (*)	Apiezon L 30 %
Ø Colonne L	1/4 pouce	1/4 pouce	3/8 pouce	3/8 pouce
	2 m	2 m	3 m	3 m
Température °C	135°C	135°C	180°C	180°C
Débit H ₂	7,2 l/h	7,2 l/h	10 l/h	10 l/h
Temps de rétention	6'45"	10'15"	22'30"	24'10"

(*) Pour la séparation quantitative des isomères érythro et thréo nous avons utilisé aussi une colonne Réoplex 6 m à 180°C sur laquelle la séparation est meilleure.

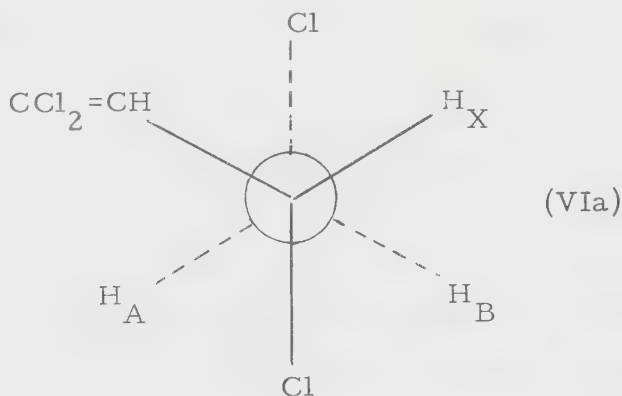
Il est à remarquer que les composés (VI) sont plus stables que leurs isomères (II) et ne sont pas altérés par les colonnes de C.P.V.



I. R. 2960 $\text{cm}^{-1}(\text{M})$, 2860 $\text{cm}^{-1}(\text{M})$: $\vee$ CH dans $-\overset{|}{\text{CH}}-$, $-\text{CH}_2-$;
 1435 $\text{cm}^{-1}(\text{M})$; 1450 $\text{cm}^{-1}(\text{F})$: $\int$ CH dans $-\overset{|}{\text{CH}}-$, $-\text{CH}_2-$;
 1630 $\text{cm}^{-1}(\text{FF})$: $\vee$ C = C ; 715 $\text{cm}^{-1}(\text{F})$, 760 $\text{cm}^{-1}(\text{F})$: $\vee$ C - Cl .

R. M. N. $\delta = 3,7$ ppm. Deux protons (m) pour les protons A et B couplés avec le proton X (système ABX).

Ces deux protons sont en effet différenciés par une conformation préférentielle autour des carbones 3 et 4, présentant les deux atomes de chlore vicinaux dans des positions décalées. Cette conformation est en accord avec les travaux de C. P. SMYTH (63) sur le dichloroéthane et D. P. STEVENSON (64) et J. D. Mac. CULOUGH (65) sur le dibromo-2, 3 butane.



$\delta = 4,7$ ppm: Un proton (m), pour X couplé avec A et B et avec le proton éthylénique.

$\delta = 6$ ppm : Un proton (d), pour le proton éthylénique couplé avec X ; J = 9 cps.



I. R. (spectre N° 8) 2980 cm⁻¹(M), 2940 cm⁻¹(M) : δ CH dans -CH₂-, -CH₃;
 1450 cm⁻¹(M) : δ CH dans -CH₂- ; 1380 cm⁻¹(F) : δ CH dans -C-CH₃;
 1620 cm⁻¹(FF) : $\vee$ C = C ; 740 cm⁻¹(F) : $\vee$ C - Cl

R. M. N. (spectre N° 7)

δ = 1,90 ppm : 3 protons (s) pour les protons du CH₃

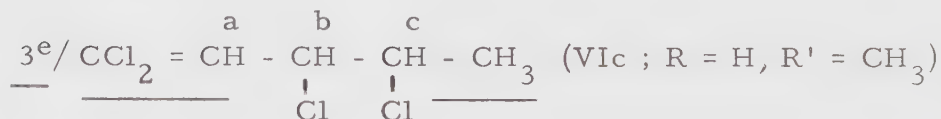
δ = 3,71 ppm : 2 protons (m). Système AB pour les protons du CH₂

$$J_{AB} = 11 \text{ cps}$$

$$\delta_A = 3,71 \text{ ppm}$$

$$\delta_B = 4,04 \text{ ppm}$$

δ = 6,15 ppm : 1 proton (s). Pour le proton éthylénique.

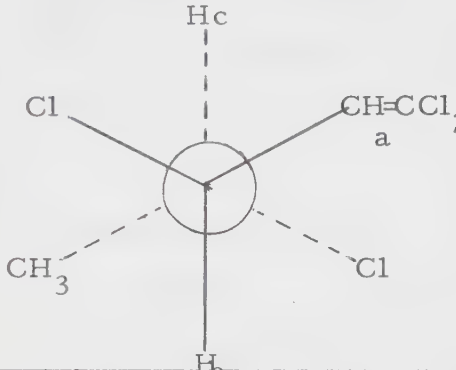
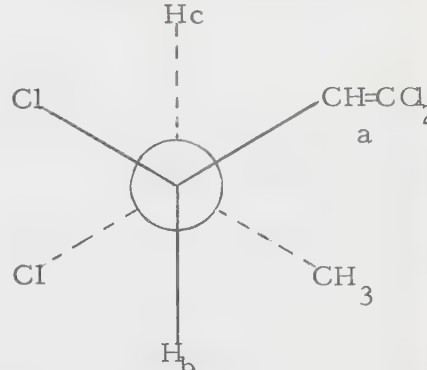


I. R. Les spectres I. R. des deux diastéréoisomères sont semblables

(spectre N° 6). 2980 cm⁻¹(M), 2930 cm⁻¹(M) : $\vee$ CH dans -CH-, -CH₂-;
 1450 cm⁻¹(M) : δ CH dans -CH- ; 1380 cm⁻¹(M) : δ CH dans -CH₃;
 1620 cm⁻¹(FF) : $\vee$ C = C ; 680 cm⁻¹(F), 750 cm⁻¹(M) : $\vee$ C - Cl .

R. M. N. (Tableau 6)

TABLEAU 6

Protons	<u>ERYTHRO</u> (spectre N° 5) 	<u>THREO</u> (spectre N° 4) 
a	$\delta = 6,05 \text{ ppm (d)}$ $J_{ab} = 9 \text{ cps}$	$\delta = 6,05 \text{ ppm (d)}$ $J_{ab} = 9 \text{ cps}$
b	$\delta = 4,61 \text{ ppm; deux (d)}$ $J_{ab} = 9 \text{ cps}$ $J_{bc} = 6,5 \text{ cps}$	$\delta = 4,75 \text{ ppm; deux (d)}$ $J_{ab} = 9 \text{ cps}$ $J_{bc} = 4 \text{ cps}$
c	$\delta = 4,05 \text{ ppm (m) 5 pics}$ $J_{bc} = \underline{6,5 \text{ cps}}$ $J_{c-\text{CH}_3} = 6,5 \text{ cps}$	$\delta = 4,15 \text{ ppm (m)}$ $J_{bc} = \underline{4 \text{ cps}}$ $J_{c-\text{CH}_3} = 6,5 \text{ cps}$
CH ₃	$\delta = 1,60 \text{ ppm (d)}$ $J_{c-\text{CH}_3} = 6,5 \text{ cps}$	$\delta = 1,60 \text{ ppm (d)}$ $J_{c-\text{CH}_3} = 6,5 \text{ cps}$

c) Constantes physiques

Ces composés sont tous des liquides incolores. (Tableau 7)

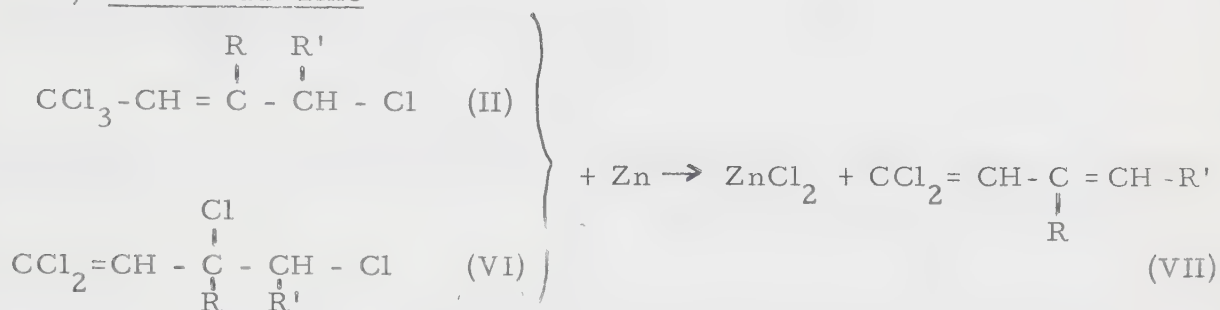
TABLEAU 7

		(VIa; R=R'=H)	(VIb; R=CH ₃ , R'=H)	ERYTHRO (VIc; R=H, R'=CH ₃)	THREO (VIc; R=H, R'=CH ₃)
Eb °C/mmHg		80/11	74/2, 5	95/25	
n _D ²⁵		1, 5140	1, 5138	1, 5062	1, 5094
Ana- lyse	C Cal %	24, 77	28, 94	28, 94 (※)	
	C Tr.	25, 03	29, 28	29, 30	
	H Cal %	2, 07	2, 88	2, 88	
	H Tr.	2, 11	2, 89	2, 97	

(※) L'analyse centésimale a été effectuée sur le mélange des diastéréoisomères.

D) REACTIONS D'ELIMINATION SUR LES TETRACHLOROOLEFINES
(II) et (VI)

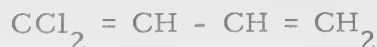
1°) Action du zinc



a) Mode opératoire

Selon la méthode employée par BOUIS (18) on ajoute goutte à goutte le composé (II) ou (VI) sur la suspension de zinc dans l'alcool. La réaction est très vive et il y a échauffement jusqu'à ébullition de l'alcool. On continue l'addition de façon à maintenir un léger reflux d'alcool. Un chauffage de 1 heure au bain-marie est nécessaire pour compléter la réaction. La couche liquide est alors filtrée et le précipité de chlorure de zinc lavé à l'alcool. On ajoute un grand volume d'eau au filtrat afin de relarguer le produit organique qui est décanté, séché sur chlorure de calcium et distillé.

- Dichloro-1,1 butadiène-1,3 (VIIa)



Réactifs: Composé (IIa) ou (VIa)	39 g (0,2 m)
----- Zinc en poudre	52 g (0,8 at. g)
Alcool éthylique 95°G. L.	100 ml

Afin de ne pas perdre du produit, assez volatil, il ne faut pas dépasser 60°C au cours du chauffage.

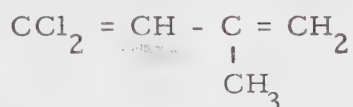
On obtient 8 g de produit (VIIa) incolore, instable qui se polymérise facilement tout en brunissant.

Rdt = 30 %, $E_{b_{120}} = 51^{\circ}\text{C}$, $n_D^{25} = 1,4970$. En accord avec (12) qui obtient ce composé, mélangé à d'autres polychlorobutadiènes, par déchlorhydratation thermique de polyhalogénoalcènes.

			C	H
Analyse	$\text{C}_4\text{H}_4\text{Cl}_2$	Cal. %	39,06	3,27
		Tr.	39,23	3,44

I. R. $1630\text{ cm}^{-1}(\text{FF})$, $1575\text{ cm}^{-1}(\text{F})$: $\vee$ C = C, $910\text{ cm}^{-1}(\text{FF})$, $990\text{ cm}^{-1}(\text{F})$
 δ : CH dans $-\text{CH} = \text{CH}_2$.

- Dichloro-1,1 méthyl-3 butadiène-1,3 (VIIb)



Réactifs : Composés (IIb) ou (VIb) 4,12 g (0,02 m)
 ----- Zinc en poudre 5,2 g (0,08 at. g)
 Alcool éthylique 10 ml

Les quantités de produits engagées étant faibles, nous avons extrait le composé formé à l'éther. La couche étherée est alors décantée, lavée à l'eau et séchée sur chlorure de calcium. Puis l'éther est évaporé et le résidu distillé.

On obtient 1,5 g de produit (VIIb)
 Liquide incolore, Rdt = 55 %, $E_{b_{12}} = 40 - 45^{\circ}\text{C}$, $n_D^{25} = 1,4995$.

E. LADD (12) obtient ce composé par la même méthode que pour (VIIa) et indique $n_D^{20} = 1,5014$

			C	H
Analyse	$\text{C}_5\text{H}_6\text{Cl}_2$	Cal. %	43,90	4,39
		Tr.	43,97	4,57

La pureté de ce produit est vérifiée par C.P.V. sur Apiezon L, 2 m, à 125°C , débit $\text{H}_2 = 3,6\text{ l/h}$.

I. R. $1620\text{ cm}^{-1}(\text{FF})$, $1590\text{ cm}^{-1}(\text{F})$: $\vee$ C = C; $895\text{ cm}^{-1}(\text{FF})$; δ CH dans $-\underset{|}{\text{C}} = \text{CH}_2$.

U. V. (Cyclohexane) λ m = 252 m μ ; ϵ m = 14 500 .

- Dichloro-1,1 méthyl-4 butadiène-1,3 (VIIc)



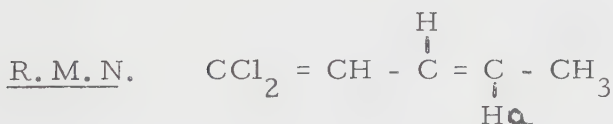
Réactifs	Composé (IIc) ou (VIc)	30 g (0,145 m)
-----	Zinc en poudre	37 g (0,565 at. g)
	Alcool éthylique	100 ml

On obtient 12 grammes de composé (VIIc).

Liquide incolore , Rdt = 62 % , Eb₁₀ = 40 - 41°C , n_D²⁵ = 1,5148 .

		C	H
Analyse	C ₅ H ₆ Cl ₂	Calc. % 43,90	4,40
		Tr. 43,92	4,67

I. R. 2960 cm⁻¹(M), 2920 cm⁻¹(M), 2900 cm⁻¹(M) : ν CH dans -CH₃ ;
 1440 cm⁻¹(F) : δ CH dans -CH₃ ; 3030 cm⁻¹(M) : ν CH dans
 -CH = CH- ; 1590 cm⁻¹ (FF), 1650 cm⁻¹ (M) : ν C = C ; 965 cm⁻¹
 (FF) : δ CH dans -CH = CH- trans ;



δ = 1,78 ppm : 3 protons (d), J_{CH₃-a} = 6 cps

δ = 5,4 - 6,8 ppm : 3 protons (m). Système complexe dû aux 3 protons éthyléniques.

b) Résultats expérimentaux1^e/ Données chromatographiques

La C.P.V. de ces produits trichlorés a donné de bons résultats car ces composés sont plus stables que les tétrachlorooléfines (II) et (VI) et ont des temps de rétention plus faibles (Tableau 8)

TABLEAU 8

Trichlorobutadiène	Colonne	t° °C	débit gazeux	Temps de rétention
$\text{CCl}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{Cl}$ (VIIIa)	Apiezon L l = 2 m. $\varnothing = 1/4$ pouce	115 °C	3,35 l/h	10'30"
$\text{CCl}_2 = \text{CH} - \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} = \text{CH} - \text{Cl}$ <u>cis</u> et <u>trans</u> (VIIIb)	Apiezon L l = 2 m $\varnothing = 1/4$ pouce	150 °C	3,6 l/h	6'30"
$\text{CCl}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{CH}_3$ (VIIIc)	Reoplex l = 6 m $\varnothing = 3/8$ pouce	150 °C	10 l/h	15'30"
$\text{CCl}_2 = \text{CH} - \underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}} = \underset{\text{H}}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{matrix} \nearrow \text{CH}_3 \\ \searrow \end{matrix}$ <u>cis</u> (IXa)	Apiezon L l = 2 m $\varnothing = 1/4$ pouce	150 °C	3,6 l/h	5'30"
$\text{CCl}_2 = \text{CH} - \underset{\text{Cl}}{\underset{ }{\text{C}}} = \underset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{C}}} \begin{matrix} \nearrow \text{H} \\ \searrow \end{matrix}$ <u>trans</u> (IXb)	Apiezon L l = 2 m $\varnothing = 1/4$ pouce	150 °C	3,6 l/h	6'24"

La C.P.V. nous a été très utile pour purifier les produits de la réaction car la distillation ne permet pas d'isoler purs les trichlorobutadiènes obtenus. En effet, le produit de la réaction contient un peu de tétrachlorooléfine et quelques impuretés, le tout n'excédant pas 10 %.

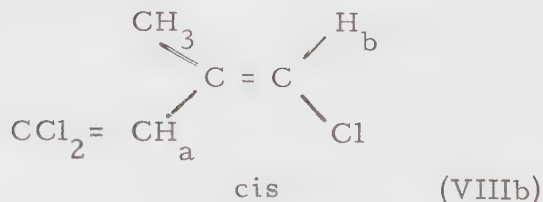
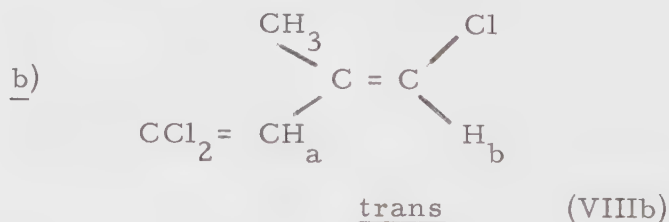
2°/Données spectrales



I.R. 3080 cm^{-1} (M), 3040 cm^{-1} (M) : ∇ CH éthylénique
 1560 cm^{-1} (F), 1620 cm^{-1} (M) : ∇ C = C ; 930 cm^{-1} (F) ,
 910 cm^{-1} (FF) : $\mathcal{S}$ CH éthylénique.

R.M.N. $\mathcal{S} = 6,18 - 7,04$ ppm. Système complexe ABC de 8 raies pour les 3 protons éthyléniques.

U.V. (Cyclohexane) $\lambda_m = 255 \text{ m}$, $\epsilon_M = 25.100$



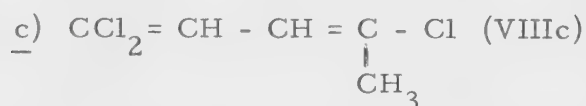
I.R. 3065 cm^{-1} (M), 3035 cm^{-1} (M) : ∇ CH éthylénique; 1570 cm^{-1} (F),
 1620 cm^{-1} (M) : ∇ C = C ; 900 cm^{-1} (FF), 875 cm^{-1} (FF) ,
 800 cm^{-1} (FF) : $\mathcal{S}$ CH éthylénique.

R. M. N. Les formes cis et trans se différencient par le déblindage du groupe méthyle en position cis par rapport à l'halogène (Tableau 9).

TABLEAU 9

	δ CH ₃ ppm	$J_{\text{CH}_3-\text{Ha}}$	δ Hb ppm	δ Ha ppm
VIII b <u>trans</u>	1,82 (d)	1,2 cps	6,02 (m)	6,02 (m)
VIII b <u>cis</u>	1,70 (d)	1,5 cps	5,65 (m)	6,83 (m)

U. V. (Cyclohexane) $\lambda_m = 255 \text{ m}\mu$, $\epsilon_M = 15.300$

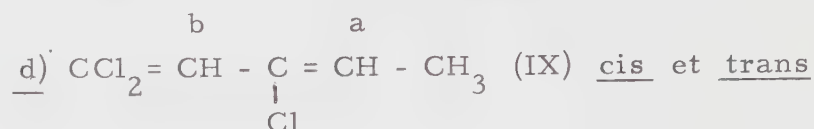


I. R. 3040 cm⁻¹(M): ν CH éthylnique; 1590 cm⁻¹(F),
1640 cm⁻¹(M): ν C = C; 900 cm⁻¹(FF), 850 cm⁻¹(F): δ CH₂ éthylnique.

R. M. N. $\delta = 2,22$ ppm: 3 protons (d). Pour les protons du CH₃
 $J_{\text{CH}_3-b} = 1,5$ cps
 $\delta = 6,3$ ppm: 1 proton (m). Pour le proton b
 $\delta = 7$ ppm: 1 proton (d). Pour le proton a $J_{ab} = 10$ cps.

U. V. (Cyclohexane) $\lambda = 250 \text{ m}\mu$
260 m μ $\epsilon_M = 31.600$
270 m μ

Ces données ne permettent pas de préciser une configuration pour la double liaison de ce composé qui a probablement été isolé sous forme de mélange des deux isomères cis et trans.



R. M. N.

TABLEAU 10

	δ_a ppm	J_{ab}	δ_b ppm	δ_{CH_3} ppm	$J_{\text{CH}_3 - a}$	$J_{\text{CH}_3 - b}$
IXa) <u>cis</u>	5,95 (m)	1,75 cps	6,40 (m)	1,73	7,5 cps	1,75 cps
IXb) <u>trans</u>	6,38 (m)	1,5 cps	6,22 (m)	1,87	7 cps	1,5 cps

U. V. (Cyclohexane)

$$(\text{IXa}) \quad \lambda_m = 240 \text{ m}\mu \quad \epsilon_M = 5500$$

$$(\text{IXb}) \quad \lambda_m = 250 \text{ m}\mu \quad \epsilon_M = 11500$$

I. R. Les spectres I. R. de (IXa) et (IXb), assez peu différenciés, présentent les bandes d'absorption à 3030 cm^{-1} (M); 1605 cm^{-1} (FF), 1650 cm^{-1} (M) des doubles liaisons éthyléniques.

^{3e}/ Constantes physiques des chlorobutadiènes (VIII) et (IX)

TABLEAU 11

Produit de départ	Composé obtenu	Eb° C/mmHg	n _D ²⁵	Analyse
(IIa ; R=R' = H)	CCl ₂ =CH-CH=CH-Cl (VIIIa)	55/12	1,5440	$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{Cl}_3 \\ \text{C} \quad \text{H} \\ \text{Cal.}\% \quad 30,60 \quad 1,90 \\ \text{Tr.} \quad 31,01 \quad 1,93 \end{array}$
(VIa ; R=R' = H)	CCl ₂ =CH-C=CH ₂ ⁽¹⁾ Cl			
(IIb; R=CH ₃ , R' =H)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCl}_2=\text{CH}-\text{C}=\text{CHCl} \end{array}$	68/11	1,5364	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_3 \\ \text{C} \quad \text{H} \\ \text{Cal.}\% \quad 35,08 \quad 2,91 \\ \text{Tr.} \quad 35,29 \quad 3,05 \end{array}$
(VIb' R=CH ₃ , R'=H)	<u>cis et trans</u> (VIIIb) (2)			
(IIc ; R=H, R'=CH ₃)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CCl}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{Cl} \end{array}$ (VIIIc)	66/11	1,5295	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_3 \\ \text{C} \quad \text{H} \\ \text{Cal.}\% \quad 35,08 \quad 2,91 \\ \text{Tr.} \quad 35,06 \quad 3,03 \end{array}$
(VIc; R=H, R'=CH ₃) érythro	$\begin{array}{c} \text{CCl}_2=\text{CH} \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \quad \text{H} \end{array}$ <u>cis</u> (IXa)	72/20	1,5140	$\begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5\text{Cl}_3 \\ \text{C} \quad \text{H} \\ \text{Cal.}\% \quad 35,08 \quad 2,91 \end{array}$
(VIc; R=H, R'=CH ₃) thréo	$\begin{array}{c} \text{CCl}_2=\text{CH} \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{C}=\text{C} \\ \quad \quad \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cl} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <u>trans</u> (IXb)		1,5213	Tr. 35,17 2,94

- (1) Ce produit trop instable n'a pu être isolé. La structure est supposée d'après la bande I. R. vinyle disubstituée à 930 cm^{-1} .
- (2) Les pourcentages de formes cis et trans ont été déterminés sur le spectre R. M. N. du mélange. Les deux isomères n'ont pu être séparés.

CHAPITRE II

ACTION DES REACTIFS NUCLEOPHILES SUR LES TETRACHLOROOLEFINES (II)

CHAPITRE II

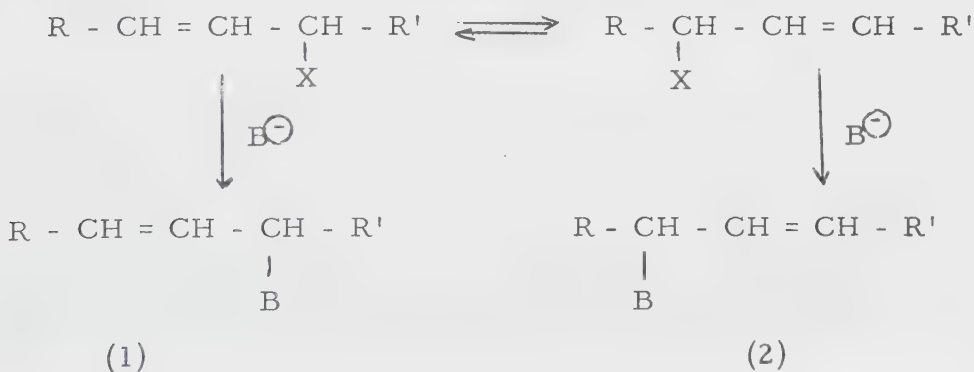
ACTION DES REACTIFS NUCLEOPHILES SUR LES TETRACHLOROOLEFINES (II)

1) - PARTIE THEORIQUE

A) GENERALITES

Les réactifs nucléophiles peuvent réagir sur les halogénures de type allylique, sur deux carbones puisque la transposition allylique peut accompagner la substitution. Ainsi des mélanges sont généralement obtenus, sauf dans le cas où la transposition est défavorisée par des effets de conjugaison.

Ainsi, si $R = C_6H_5$ la forme (1) est prépondérante



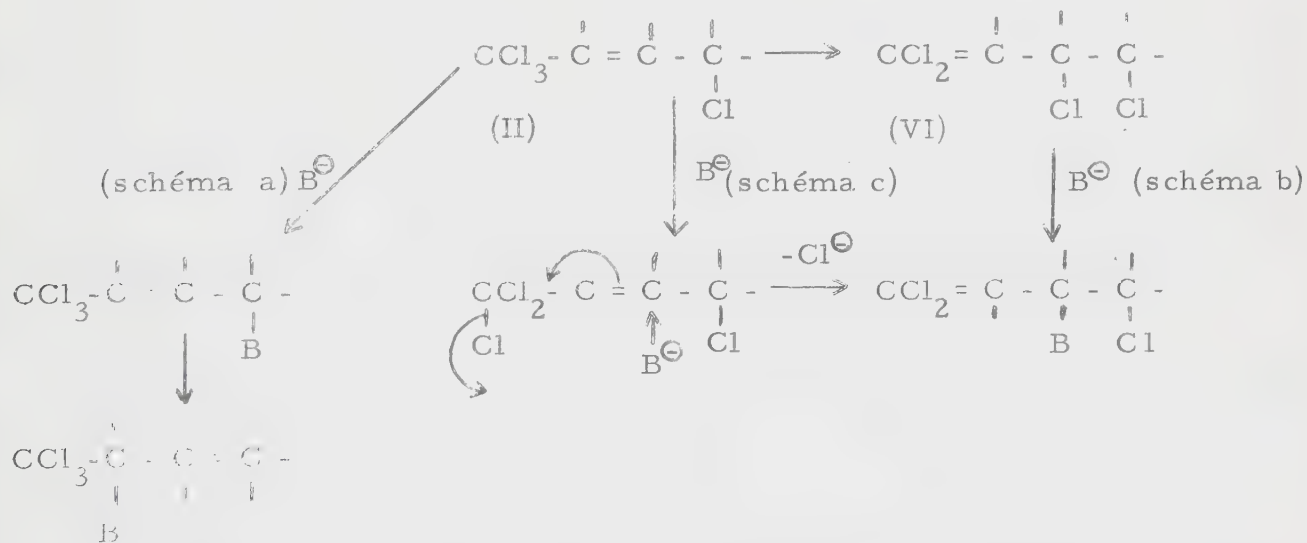
Selon certains auteurs (19)(20)(21) les amines secondaires favoriseraient la transposition allylique du fait de l'interaction de l'halogène avec l'hydrogène porté par l'atome d'azote.

B) RESULTATS OBTENUS

Pour les tétrachloro-1, 1, 1, 4 oléfines (II) précédemment obtenues, divers centres d'attaque par les réactifs nucléophiles étaient prévisibles. Le carbone monohalogéné de type allylique pouvait être le centre électrophile préférentiel (schéma a) et la substitution pouvait s'accompagner d'une transposition allylique bien qu'elle soit défavorisée par la présence du groupement trichlorométhyle à effet désactivant. Mais si le composé (II) se transposait en son isomère (VI) avant la substitution, la réaction suivrait le schéma b.

Ces deux schémas a et b supposaient l'inertie chimique des halogènes du type non allyliques pour (VI) et du groupe trichlorométhyle pour (II).

Si cette dernière condition n'était pas réalisée, on pourrait alors envisager l'attaque nucléophile sur le carbone 3 de (II), accompagnée d'une transposition de la double liaison et de l'élimination d'un ion chlorure du groupement trichlorométhyle (schéma c)



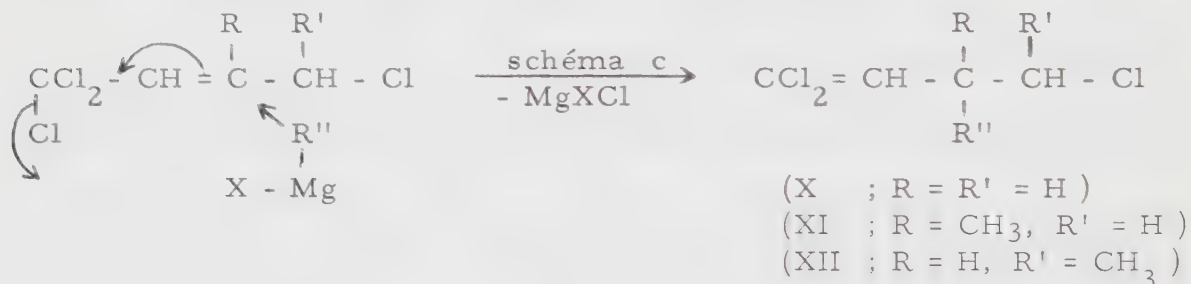
Les deux schémas a et c ont été effectivement observés dans le cas des amines secondaires et des composés organomagnésiens mixtes.

1 - ACTION DES ORGANOMAGNESIENS MIXTES

Les composés magnésiens réagissent sur les tétrachloro-1,1,1,4 oléfines (II) et permettent la synthèse de trichloro-1,1,4 oléfines mono-

alcoylées (X)(XI)(XII). La réaction pouvait s'effectuer suivant les schémas b ou c ; mais l'action des réactifs magnésiens sur les composés (VI) n'a pas permis d'obtenir des produits de monosubstitution et d'autre part le composé (II) ne s'isomérise que faiblement en (VI) en présence d'halogénure de magnésium. Le schéma b qui supposait l'isomérisation préalable de (II) en (VI) avant la substitution semble donc peu probable.

On peut donc envisager la réaction suivante :

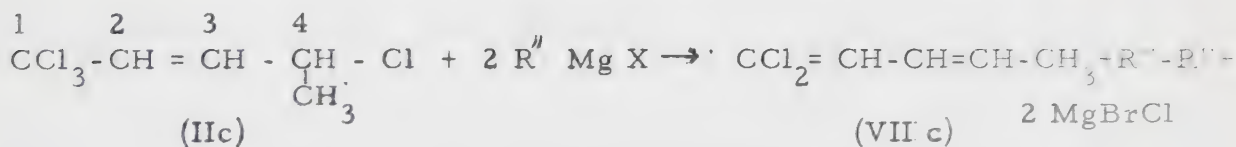


Les résultats obtenus sont inscrits dans le Tableau 12 .

TABLEAU 12

Tétrachlorooléfine	R	R'	R''	Composé obtenu	Rdt
(IIa)	H	H	CH ₃	(Xa)	36 %
			C ₂ H ₅	(Xb)	70 %
			nC ₃ H ₇	(Xc)	62 %
			nC ₄ H ₉	(Xd)	70 %
			nC ₅ H ₁₁	(Xe)	58 %
(IIb)	CH ₃	H	C ₂ H ₅	(XIa)	80 %
			nC ₅ H ₁₁	(XIb)	35 %
(IIc)	H	CH ₃	C ₂ H ₅	(XIIa) érythro 53 % (XIIa) thréo 47 %	25 % (*)

(*) Le faible rendement obtenu peut s'expliquer par une réaction secondaire d'élimination favorisée par la substitution du carbone 4.



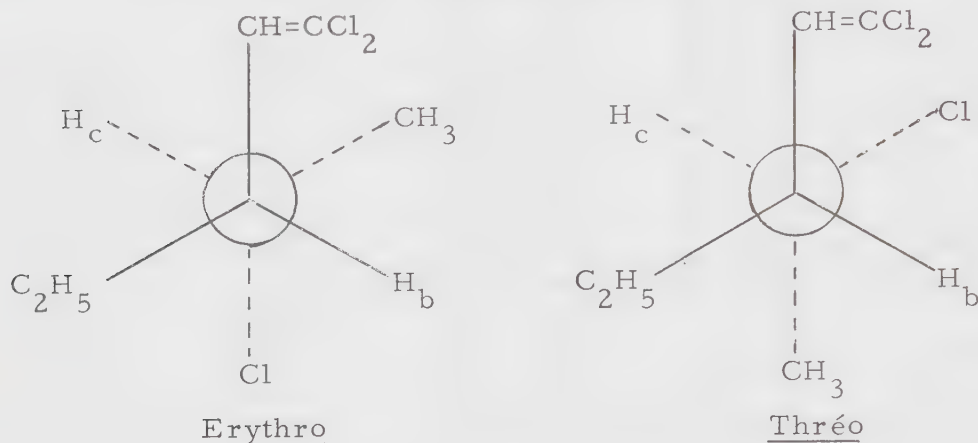
(VII c) a été identifié avec le composé obtenu par action du zinc sur (IIc) (cf. Chapitre I). Pour R'' = CH₃ cette réaction est prépondérante et aucun produit de substitution n'a pu être isolé.

Identification des trichloro-1, 1, 4 oléfines (X) (XI) (XII)

En se référant à l'étude de la structure des tétrachloro-1,1,3,4 oléfines (VI), les trichloro-1, 1, 4 oléfines ont été aisément identifiées par infrarouge avec la bande vers 1630 cm⁻¹ caractéristique de l'enchaînement CCl₂ = CH-.

Dans le cas de (X) et (XII) la bande vers 960 cm^{-1} relative à la double liaison $-\text{CH}=\text{CH}-$ trans a totalement disparu. La R.M.N. complète ces données en montrant l'existence pour tous ces composés d'un seul proton éthylénique.

La distinction des deux diastéréoisomères (XII) érythro et thréo réside dans la valeur du couplage entre les protons b et c.



En tenant compte de la répulsion des groupements Cl et $\text{CH}=\text{CCl}_2$ d'une part et CH_3 et C_2H_5 d'autre part et en se référant à l'étude précédente effectuée sur les composés (VIc ; $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{CH}_3$) érythro et thréo, il en résulte que $J_{bc} \text{ érythro} > J_{bc} \text{ thréo}$.

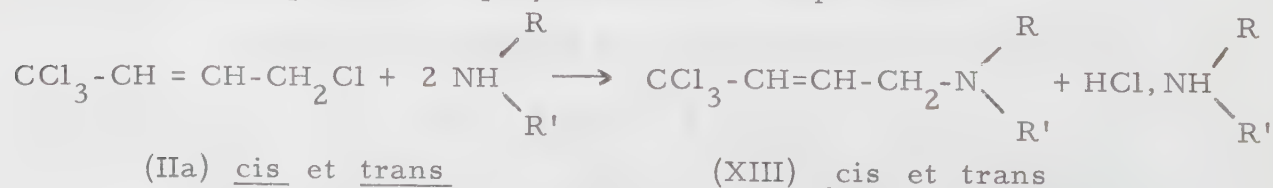
Nous avons trouvé :

$$J_{bc} \text{ érythro} = 6,5 \text{ cps}$$

$$J_{bc} \text{ thréo} = 3 \text{ cps}$$

2 - ACTION DES AMINES SECONDAIRES

Seule a pu être menée à bien la condensation des amines secondaires sur le tétrachloro-1,1,1,4 butène-2 (IIa), les autres composés (II) conduisant à des produits de polysubstitution inséparables.



La substitution s'effectue donc suivant le schéma a , par un mécanisme soit monomoléculaire SN_1 soit bimoléculaire SN_2 .

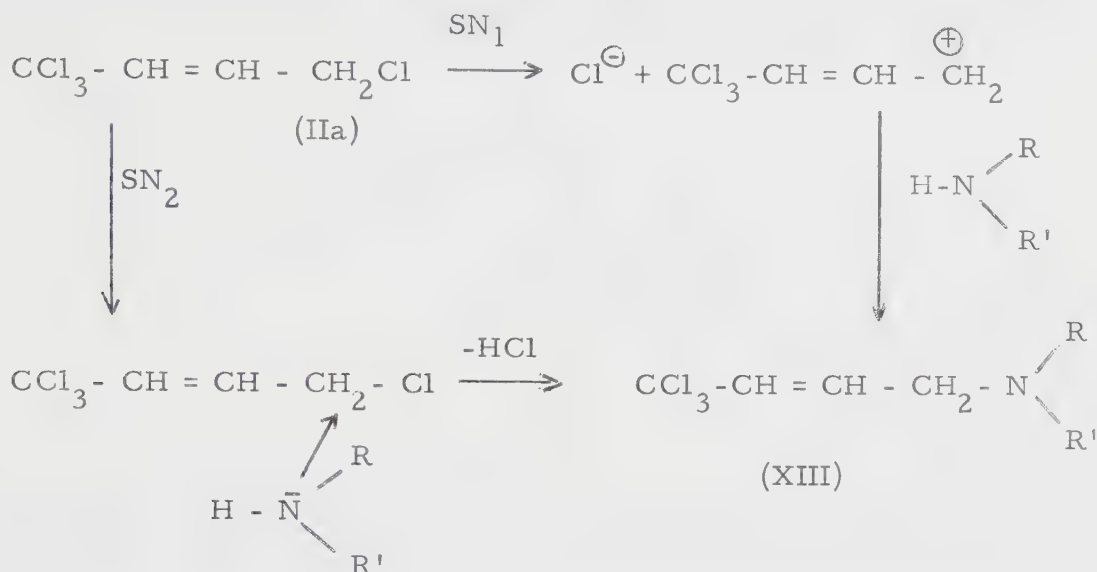
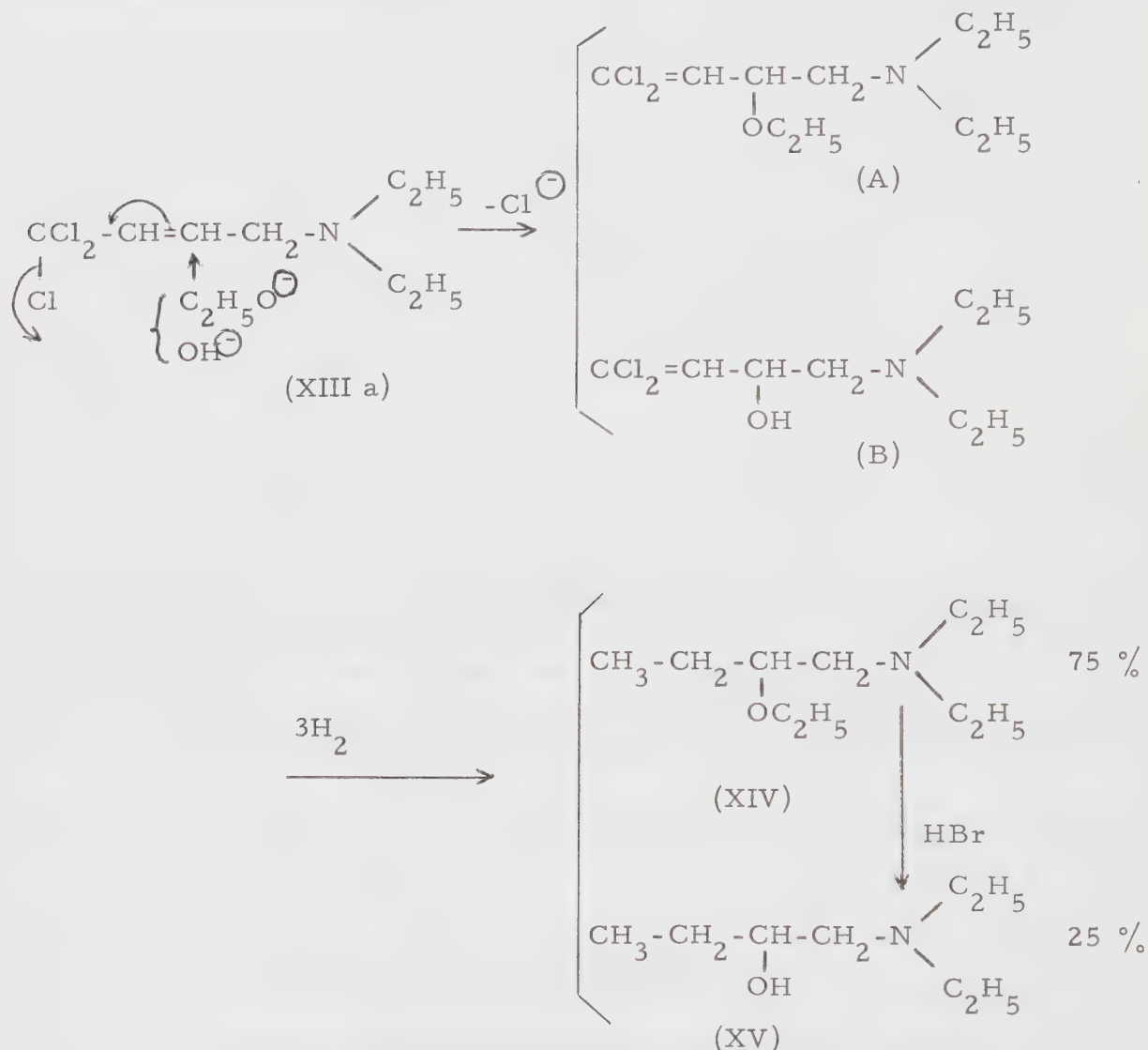


TABLEAU 13

Amine secondaire	Composés obtenus (<u>cis</u> + <u>trans</u>)	Rdt
Diéthylamine	$\text{CCl}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{l} \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ (XIII a)	60 %
Morpholine	$\text{CCl}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \text{O} \end{array}$ (XIIIb)	57 %
Pyrolidine	$\text{CCl}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} \begin{array}{c} \text{---} \end{array}$ (XIII c)	65 %

La structure des composés de substitution (XIII) est démontrée essentiellement par voie spectrale. En effet, les spectres I. R. indiquent nettement la présence d'une double liaison éthylénique trans vers 960 cm^{-1} et la R. M. N. précise l'existence de deux protons éthyléniques.

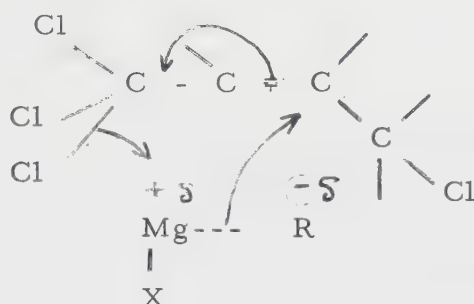
Par voie chimique des essais d'hydrogénolyse ont été tentés en milieu alcalin sur (XIII a) mais l'agent alcalin $\text{RO}^\ominus$ et $\text{OH}^\ominus$ s'additionne sur la double liaison activée et conduit aux composés (XIV) et (XV) antérieurement décrits (23) (24)



Le composé (A) a été isolé par action de l'éthylate de sodium sur (XIII a) et (XV) a pu être obtenu à partir de (XIV) par action de l'acide bromhydrique azéotropique comme l'a indiqué K. BINOVIC (23).

Conclusion : Ces résultats indiquent donc une nette différence de comportement des organomagnésiens mixtes vis à vis des amines secondaires .

On peut envisager une interaction plus grande, du fait de la liaison ionique de l'organométallique, du métal avec le groupe trichlorométhyle.



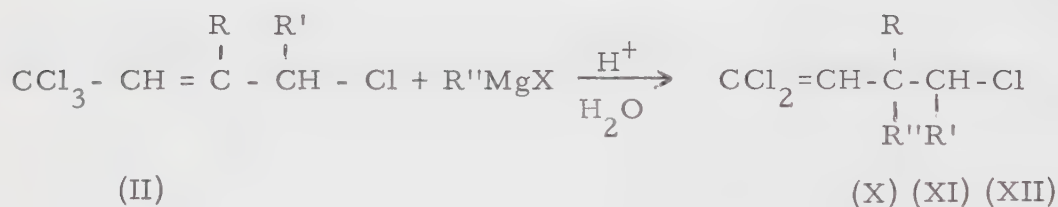
Ce type d'attaque serait défavorisé avec les amines secondaires dont le caractère ionique est moins marqué. Cette influence pourrait être confirmée par l'emploi d'autres agents nucléophiles ou même d'autres organométalliques.

Quelques essais réalisés avec les alcoolates ne semblent pas donner lieu à des réactions de substitution. Les expériences n'ont pas été poursuivies.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

A) CONDENSATION DES ORGANOMAGNESIENS MIXTES

1 - Mode opératoire



Réactifs:	Tétrachlorooléfine (II)	0,5 mole
-----	Halogénure d'alcoyle	0,6 mole (excès 20 %)
	Magnésium 14 g	0,6 at. g
	Ether anhydre	300 ml

L'halogénure d'alcoylmagnésium est préparé par la méthode classique qui consiste à couler l'halogénure, en solution dans 150 ml d'éther anhydre, sur les copeaux de magnésium recouverts par 50 ml d'éther anhydre. La réaction est complétée par un chauffage de deux heures à reflux sous agitation.

On dissout le composé (II) dans 100 ml d'éther anhydre et l'on place cette solution dans un ballon de un litre muni d'une boule à brome, gaine thermométrique, agitation centrale et réfrigérant ascendant. On refroidit par un mélange glace sel et on ajoute goutte à goutte le magnésien en maintenant la température dans le ballon aux alentours de zéro degré. Une fois l'addition terminée, on laisse la température remonter lentement et on complète la réaction par un chauffage de une heure à reflux.

A l'intérieur du ballon apparaît un précipité d'halogénure de magnésium. On hydrolyse par 500 g de glace et 70 ml d'acide chlorhydrique commercial. Après traitement habituel, on distille sous pression plus ou moins réduite.

Précisions complémentaires

1- Pour $R'' = CH_3$, on emploie le bromure de méthylmagnésium car l'iodure de méthyle libère de l'iode qui se fixe sur la double liaison du composé (II) et décompose le produit final au cours de la distillation. Le bromure de méthyle gazeux est dissout par barbotage dans l'éther anhydre. On doit utiliser au cours de la réaction une réfrigération à $-30^\circ C$ pour éviter la volatilisation du bromure de méthyle.

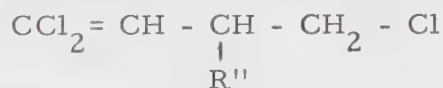
2- Dans le cas de la préparation de (XI) et (XII) on effectue la condensation du réactif magnésien entre $5^\circ C$ et $10^\circ C$. En effet, un abaissement de la température inhibe la réaction. Dans tous les autres cas, on opère entre $-5^\circ C$ et $0^\circ C$.

3- La méthode employée ici est celle dite du "magnésien renversé" dans laquelle le magnésien est ajouté au produit tétrachloré afin de laisser celui-ci en excès ce qui évite la formation de produits de polysubstitution.

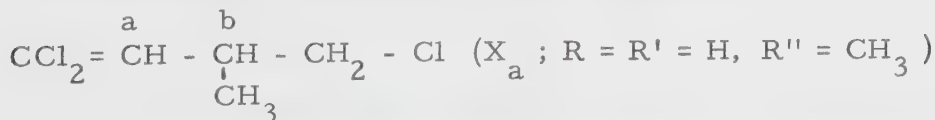
2 - Résultats expérimentaux

a) Données spectrales

1e/ Trichloro-1, 1, 4 alcoyl-3 butène-1 (X)



Nous décrirons les spectres, pour $R'' = CH_3$



I. R. (spectre N° 10) $2970\text{ cm}^{-1}(F)$, $2830\text{ cm}^{-1}(M)$, $2880\text{ cm}^{-1}(M)$: δ CH dans $-CH_3$, $-CH_2-$, $-\overset{\uparrow}{CH}-$; $1465\text{ cm}^{-1}(F)$, $1445\text{ cm}^{-1}(F)$: δ CH dans $-CH_3$, $-CH_2-$, $-\overset{\uparrow}{CH}-$; $1380\text{ cm}^{-1}(M)$: δ CH dans $-CH_3$;

1630 cm^{-1} (FF) : ν C = C ; 1280 cm^{-1} (M), 1315 cm^{-1} (M) : δ CH dans $\text{CCl}_2 = \text{CH}-$.

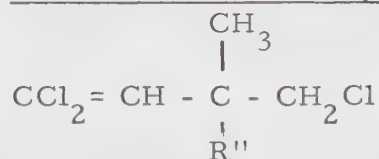
R. M. N. $\delta = 1,15$ ppm : 3 protons (d). Pour les protons du CH_3 ,
(spectre N° 9) $J_{\text{CH}_3 - b} = 6,5$ cps

$\delta = 3$ ppm : 1 proton (m). Pour le proton b

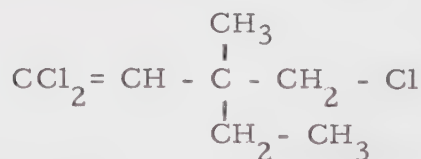
$\delta = 3,5$ ppm : 2 protons (d). Pour les protons du CH_2 ,
 $J_{\text{CH}_2 - b} = 6$ cps

$\delta = 5,82$ ppm : 1 proton (d). Pour le proton a $J_{ab} = 10$ cps

2e/ Trichloro-1,1,4 méthyl-3 alcoyl-3 butène-1 (XI)



Nous décrirons les spectres pour $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$ (XIa; $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' = \text{H}$, $\text{R}'' = \text{C}_2\text{H}_5$)



L. R. 2970 cm^{-1} (M), 2940 cm^{-1} (M), 2880 cm^{-1} (M) : ν CH dans $-\text{CH}_3$,
- CH_2- ; 1465 cm^{-1} (F), 1445 cm^{-1} (M) : δ CH dans $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$,
1385 cm^{-1} (F) : δ CH dans $-\text{CH}_3$; 1620 cm^{-1} (FF) : ν C = C dans
 $\text{CCl}_2 = \text{CH}-$; 1280 cm^{-1} (M) : δ CH dans $\text{CCl}_2 = \text{CH}-$.

R. M. N. $\delta = 0,9$ ppm : 3 protons (t) pour le CH_3 terminal

$\delta = 1,26$ ppm : 3 protons (s) pour le CH_3 fixé sur le carbone 3

$\delta = 1,72$ ppm : 2 protons (q) pour le CH_2 du groupement éthyle.

$\delta = 3,55$ ppm : 2 protons (m) pour le CH_2 du groupement chlorométhyle ; ces 2 protons non équivalents forment un système AB de 4 raies $J_{AB} = 11$ cps

$$\delta_A = 3,66 \text{ ppm}$$

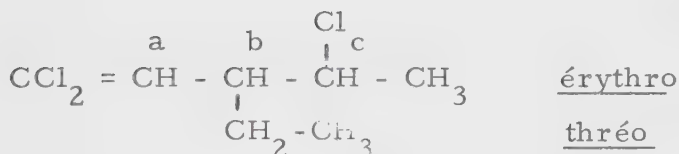
$$\delta_B = 3,44 \text{ ppm}$$

$\delta = 5,82$ ppm : 1 proton (s) pour le proton éthylénique.

Remarque : Rappelons que pour le composé (VIb ; $R = \text{CH}_3$, $R' = \text{H}$) nous avons trouvé pour les 2 protons A, B du groupement chlorométhyle.

$J_{AB} = 11$ cps , $\delta_A = 4,04$ ppm , $\delta_B = 3,71$ ppm

3^e / Trichloro-1, 1, 4 méthyl-4 éthyl-3 butène-1
(XII ; $R = \text{H}$, $R' = \text{CH}_3$, $R'' = \text{C}_2\text{H}_5$)



I. R. Les spectres I. R. des deux diastéréoisomères sont semblables
 $2960 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$, $2930 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$, $2880 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$: ν CH dans $-\text{CH}_3$,
 $-\text{CH}_2-$, $-\overset{\text{I}}{\text{CH}}-$; $1450 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$, $1380 \text{ cm}^{-1}(\text{F})$: δ CH dans $-\text{CH}_3$,
 $-\text{CH}_2-$, $-\overset{\text{I}}{\text{CH}}-$; $1620 \text{ cm}^{-1}(\text{FF})$: ν C = C-

R. M. N.

TABLEAU 14

Protons		Aspect	δ (ppm)	J (cps)
a	Erythro	(d)	5,78	$J_{ab} = 10$
	Thréo	(d)	5,9	$J_{ab} = 10$
b	Erythro	(m)	2,3 - 2,9	
	Thréo	(m)	2,4 - 3	
c	Erythro	Deux (q)	4	$J_{bc} = \underline{6,5}$
	Thréo	Deux (q)	4,15	$J_{bc} = \underline{3}$
de CH_3 et C_2H_5	Erythro	(m)	0,8 - 2,2	$J_{\text{CH}_3-\text{c}} = 6,5$
	Thréo	(m)	0,7 - 1,9	$J_{\text{CH}_3-\text{c}} = 6,5$

b) Constantes physiques (Tableau 15)

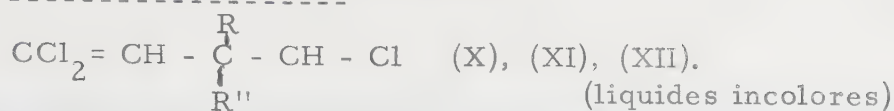


TABLEAU 15

Produit de départ	Magnésien	Composé obtenu	25 n _D	Eb °C/mmHg	Analyse		
					For.	C cal %	C tr. H cal % Htr.
(IIa; R=R'=H)	CH ₃ MgBr	(Xa; R''=CH ₃)	1,4862	45-75/ 11 (1)	C ₅ H ₂ Cl ₃	34,68	34,56 4,02 3,91
	C ₂ H ₅ MgBr	(Xb; R''=C ₂ H ₅)	1,4840	82/15	C ₆ H ₉ Cl ₃	38,43	38,66 4,83 5,00
	nC ₃ H ₇ MgBr	(Xc; R''=C ₃ H ₇)	1,4812	93/12	C ₇ H ₁₁ Cl ₃	41,81	41,87 5,47 5,28
	nC ₄ H ₉ MgBr	(Xd; R''=C ₄ H ₉)	1,4802	105/14	C ₈ H ₁₃ Cl ₃	44,57	44,69 6,07 6,02
	nC ₅ H ₁₁ MgBr	(Xe; R''=C ₅ H ₁₁)	1,4788	117/13	C ₉ H ₁₅ Cl ₃	47,10	47,32 6,59 6,55
(IIb; R=CH ₃ , R'=H)	C ₂ H ₅ MgBr	(XIa; R''=C ₂ H ₅) (2)	1,4952	103/29	C ₇ H ₁₁ Cl ₃	41,81	41,84 5,47 5,36
	C ₅ H ₁₁ MgBr	(XIb; R''=nC ₅ H ₁₁) (3)	1,4870	92/0,6	C ₁₀ H ₁₇ Cl ₃	49,37	49,25 6,97 6,97
(IIc; R=H, R'=CH ₃)	C ₂ H ₅ MgBr	(XIIa; R''=C ₂ H ₅) Erythro 53 %	1,4769	55-70/3 (4)	C ₇ H ₁₁ Cl ₃ (5)	41,81	42,01 5,47 5,56
		(XIIa; R''=C ₂ H ₅) Thréo 47 %	1,4782				

- (1) Le composé (Xa) a été isolé à partir de la fraction de distillation 45 - 75°C/11 mm par C. P. V. P. sur colonne Apiezon L. (3 m, 3/8 pouce) à 140°C, débit $H_2 = 10 \text{ l/h}$.
- (2) (XIa) a été isolé par C. P. V. P. sur colonne Réoplex (6 m, 3/8 pouce) à 190°C, débit $H_2 = 10 \text{ l/h}$.
- (3) (XIb) a été isolé de la même façon sur colonne Apiezon L, (3 m, 3/8 pouce) à 200°C, débit $H_2 = 10 \text{ l/h}$ à partir de la fraction de distillation 75 - 110°C/0,6 mm.
- (4) Les deux diastéréoisomères (XIIa) ont pu être séparés quantitativement par C. P. V. P. sur colonne Réoplex (6 m, 3/8 pouce) à 150°C, débit $H_2 = 10 \text{ l/h}$, de la fraction de distillation 55 - 70°C/3,5 mm. Cette fraction contient, en outre, 40 % de composé (IIc) qui n'a pas réagi.
- (5) L'analyse centésimale a été faite sur le mélange des deux diastéréoisomères.

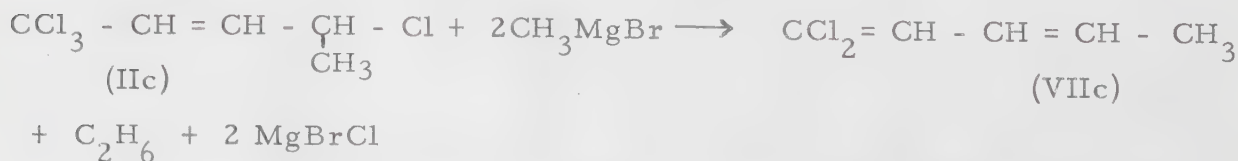
- Cas particulier de l'action du bromure de méthyl magnésium sur la tétrachloro-1, 1, 1, 4 oléfine (IIc; R = H, R' = CH₃)

L'essai a été effectué sur 80 g de (IIc). Nous n'avons pas isolé de composé de substitution. La distillation sur colonne à bande tournante a permis de séparer 3 fractions principales :

p = 10 mm/Hg	1e fraction	40 - 41°C	20 g	(30 %)
	2e fraction	41 - 55°C	10 g	(fraction intermédiaire 16 %)
	3e fraction	78 - 79°C	35 g	(54 %)

La troisième fraction contient le produit (IIc) qui n'a pas réagi. La première fraction est formée de dichloro-1, 1 pentadiène-1, 3 (VIIc) identifié avec le produit préparé dans le premier chapitre par action du zinc sur (IIc).

Ce composé provient d'une réaction annexe.

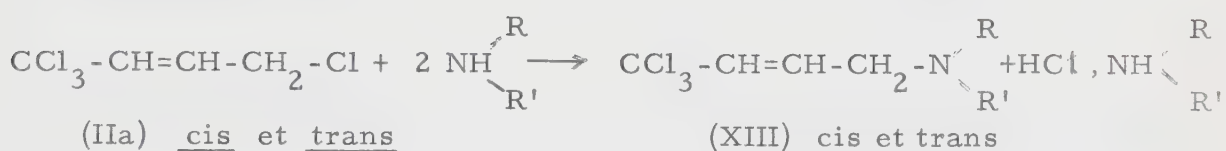


Cette réaction n'a pas été observée pour les autres trichlorooléfines.

B) CONDENSATION DES AMINES SECONDAIRES SUR LE TETRA-
CHLORO-1, 1, 1, 4 BUTENE-2

(IIa; R = R' = H)

1) Mode opératoire



La méthode employée est dérivée de celle de W. HARTMAN (25). Dans un ballon de 250 ml muni d'une agitation mécanique, on place le composé (IIa) et l'amine secondaire en solution dans le dioxanne anhydre et déperoxydé.

On commence l'agitation, à température ordinaire et peu à peu on voit apparaître dans le ballon, des cristaux blancs du chlorhydrate de l'amine en excès. De temps en temps, on filtre le chlorhydrate, puis on reprend l'agitation jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité (environ 48 heures).

Un chauffage, même modéré, n'est pas recommandé car le contenu du ballon a tendance alors à noircir. On évapore sous vide le dioxanne, puis on ajoute au résidu de l'acide chlorhydrique 10 % jusqu'à PH 1. Les produits aminés passent dans la couche aqueuse sous forme de chlorhydrate et on extrait alors à l'éther le produit (IIa) qui n'a pas réagi, ce qui permet de le récupérer pratiquement pur.

On libère alors le composé (XIII) de la couche aqueuse en ajoutant de la soude commerciale jusqu'à PH fortement basique. On l'extrait à l'éther, sèche sur carbonate de potassium les couches éthérées, évapore le solvant et distille sous pression réduite.

Les amines trichlorées (XIII) sont très instables. Elles ont tendance à se déchlorhydrater et on observe dans le produit la formation de chlorhydrate, qui précipite.

2) Résultats expérimentaux

Trichloro-1, 1, 1 diéthylamino-4 butène-2 cis et trans (XIIIa)



Réactifs:	Tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2 (IIa)	40 g (0,2 m)
-----	Diéthylamine	32 g (0,44 m) excès 10%.
	Dioxanne	150 ml
	Composé (IIa) récupéré	8 g

On obtient 23 g d'amine tertiaire (XIIIa). Liquide incolore, Rdt = 60 %, $E_b_{0.8} = 67^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1,4815$. En accord avec (5).

			C	H	N
Analyse	$C_8H_{14}Cl_3N$	Cal. %	41,67	6,11	6,07
		Tr.	41,58	6,08	6,14

I. R. 2960 $\text{cm}^{-1}(\text{F})$, 2920 $\text{cm}^{-1}(\text{F})$, 2860 $\text{cm}^{-1}(\text{F})$, 2800 $\text{cm}^{-1}(\text{F})$: ∇ CH
(spectre N°12)
dans $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$; 1450 $\text{cm}^{-1}(\text{F})$, 1380 $\text{cm}^{-1}(\text{F})$, 1370 $\text{cm}^{-1}(\text{F})$:
 $\oint$ CH dans $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$; 1665 $\text{cm}^{-1}(\text{M})$: ∇ C = C; 955 $\text{cm}^{-1}(\text{FF})$:
 $\oint$ CH dans $-\text{CH} = \text{CH}-$ trans; 780 $\text{cm}^{-1}(\text{F})$, 700 $\text{cm}^{-1}(\text{F})$; ∇ C-Cl
dans CCl_3 .

R. M. N. (spectre N° 11)

$\delta = 0,95 \text{ ppm} :$ 6 protons (t) des groupes méthyles ,
 $J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2} = 7 \text{ cps}$

$\delta = 2,40$ ppm : 4 protons (q) des groupes CH_2

$\delta = 3,05 \text{ ppm}$: 2 protons (m) du CH_2 en α de la double liaison.

$\delta = 6,10$ ppm : 2 protons (m) éthyléniques .

Trichloro-1, 1, 1 morpholino-4 butène-2 cis et trans (XIIIb)



Réactifs : Tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2 (IIa) 20 g (0, 1 m)
 ----- Morpholine 18 g (0, 22 m) Excès 10 %
 Dioxanne 100 ml
 Produit de départ (IIa) récupéré 7, 5 g

On obtient 9 g d'amine tertiaire (XIIIb)

Liquide incolore, Rdt = 57 %, Eb_{0,3} = 101 °C, n_D²⁵ = 1, 5125

			C	H
Analyse	C ₈ H ₁₂ Cl ₃ NO	Cal. %	39, 26	4, 90
		Tr.	39, 20	5, 01

Picrate C₁₄H₁₅Cl₃N₄O₈. Aiguilles jaunes

N	Cal. %	11, 85	F = 155 ° (alcool)
	Tr.	11, 79	

Trichloro-1, 1, 1 pyrolidino-4 butène-2 cis et trans (XIIIc)



Réactifs : Tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2 (IIa) 22g (0, 11 m)
 ----- Pyrrolidine 18 g (0, 24 m) Excès 10 %
 Dioxanne 100 ml
 Produit de départ (IIa) récupéré 3 g

On obtient 14 g d'amine tertiaire (XIIIc). Liquide incolore, Rdt = 65 %

Eb₁ = 89 °C, n_D²⁵ = 1, 5165

			C	H	N
Analyse	C ₈ H ₁₂ Cl ₃ N	Cal. %	42, 03	5, 29	6, 12
		Tr.	42, 22	5, 21	6, 17

Picrate $C_{14}H_{15}Cl_3N_4O_7$. Aiguilles jaunes

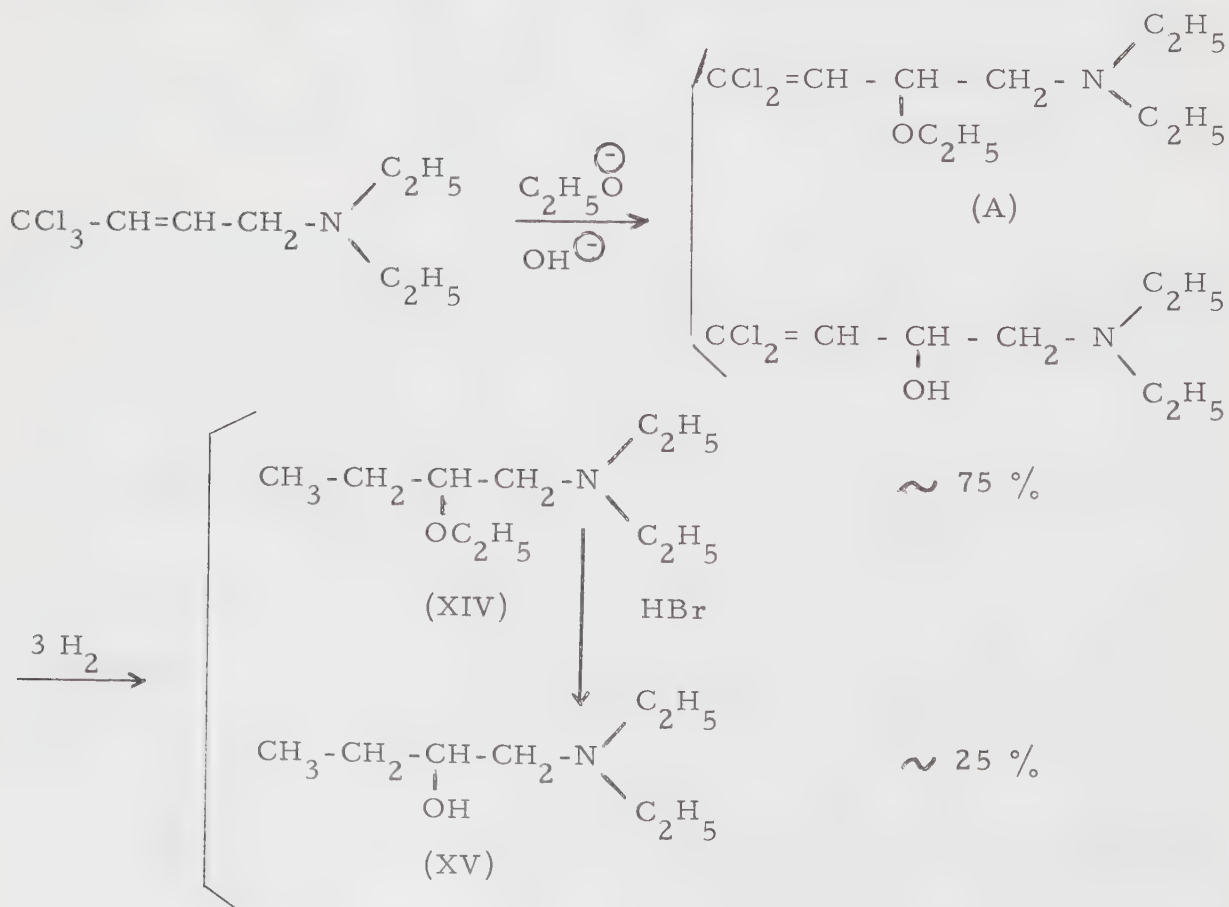
N Cal. % 12,20
 Tr. 12,38 F = 169°C (Alcool)

Remarques :

- Les spectres infrarouges et R. M. N. de (XIIIb) et (XIIIc) ont les mêmes caractéristiques que ceux de (XIIIa)

- Les rendements indiqués sont calculés en fonction du produit (IIa) qui a effectivement réagi.

3) Hydrogénolyse du trichloro-1,1,1 diéthylamino-4 butène-2 (XIIIa)



La méthode employée est voisine de celle de M. NEUREITER (26).

Réactifs :	Trichloro-1, 1, 1 diéthylamino-4 butène-2	10 g
	Potasse anhydre	8, 2 g
	Alcool absolu	200 ml
	Palladium sur charbon (10 %)	530 mg

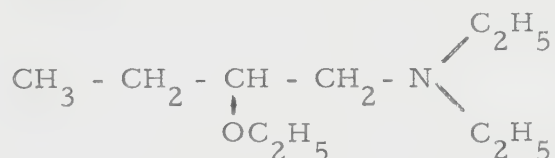
Dans une fiole à hydrogéner de 1 litre, on place la potasse alcoolique, puis le produit aminé et après avoir purgé l'air du récipient avec de l'azote, on ajoute le catalyseur. L'hydrogénolyse se fait à température et pression ordinaires. Elle dure une vingtaine d'heures.

La quantité d'hydrogène absorbée est voisine de la quantité théorique soit 2, 87 litres.

On filtre le catalyseur et chasse l'alcool sous pression réduite. Puis on reprend le résidu à l'eau et à l'éther, lave à l'eau les couches étherées qui sont ensuite séchées sur carbonate de potassium; après avoir évaporé le solvant, on distille sous pression réduite.

On obtient 5 g de mélange (XIV) et (XV) séparés par C. P. V. P. sur colonne Carbowax 20 M (3 m, 3/8 pouce) à 150°C.

- Ethoxy-3 diéthylamino-4 butane (XIV)

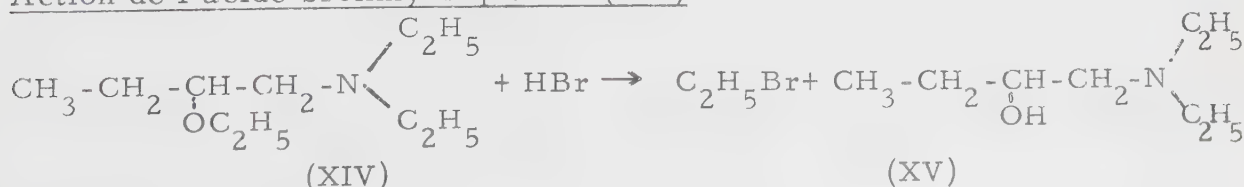


Liquide incolore, Rdt = 55 %, $\text{Eb}_{11} = 60 - 65^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1,4195$

			C	H	N
Analyse	$\text{C}_{10}\text{H}_{23}\text{ON}$	Calc. %	69, 31	13, 38	8, 08
		Tr.	68, 98	13, 36	8, 15

K. BINOVIC (23) indique $\text{Eb}_{760} = 160 - 163^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1,4200$

Action de l'acide bromhydrique sur (XIV)



Méthode de K. BINOVIC (23).

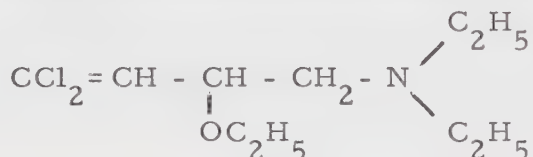
On chauffe à reflux 2 g d'éthoxy-3 diéthylamino-4 butane avec 7 ml d'acide bromhydrique ($d = 1,49$) azéotropique. On neutralise par de la soude diluée et extrait les produits formés à l'éther.

On obtient environ 1 g d'hydroxy-3 diéthylamino-4 butane.

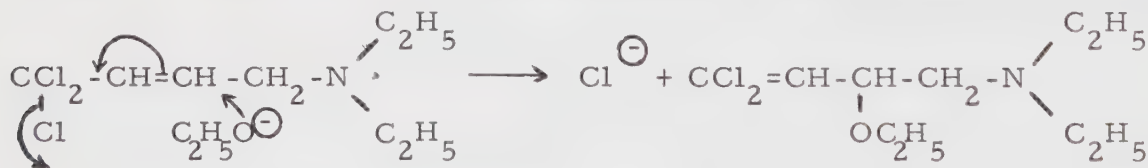
Liquide incolore, $Eb_{11} = 60 - 65^{\circ}C$, $n_D^{25} = 1,4295$

Grâce aux spectres I. R. et à la C. P. V. nous avons identifié ce produit avec le composé (XV) issu de l'hydrogénolyse de (XIIIa).

Mise en évidence du dichloro-1,1 éthoxy-3 diéthylamino-4 butène-1 (A)



Ce produit a été isolé en traitant (XIIIa) par l'éthylate de sodium.



Réactifs :	Amine trichlorée (XIIIa)	10 g (0,044 m)
	Alcool absolu	150 ml
	Sodium	2,69 g (0,118 at. g)

On ajoute petit à petit le sodium dans une solution de (XIIIa) dans l'alcool. On laisse 18 heures sous agitation. Le chlorure de sodium formé est filtré et l'alcool chassé sous vide. Après extraction du résidu à l'éther, on sèche les couches étherées sur carbonate de potassium, chasse le solvant et distille sous pression réduite.

On obtient 3 g de produit (A). Liquide incolore, $Rdt = 30\%$, $Eb_{14} = 109-113^{\circ}C$

			C	H	N
Analyse	$C_{10}H_{19}Cl_2ON$	Cal. %	50,10	7,90	5,83
		Tr.	50,60	7,93	6,01

I. R. $2980\text{ cm}^{-1}(\text{FF})$, $2920\text{ cm}^{-1}(\text{F})$, $2860\text{ cm}^{-1}(\text{F})$, $2800\text{ cm}^{-1}(\text{F})$:
 $\vee$ CH dans $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$; $1450\text{ cm}^{-1}(\text{F})$, $1380\text{ cm}^{-1}(\text{F})$: $\S$ CH dans
 $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$; $1100\text{ cm}^{-1}(\text{FF})$: $\vee$ C - O - C ; $1620\text{ cm}^{-1}(\text{FF})$:
 $\vee$ C = C .

R. M. N. $\delta = 1,05\text{ ppm}$: 9 protons (m) pour les CH_3
 $\delta = 2,50\text{ ppm}$: 6 protons (q) pour les CH_2 des groupes éthy-
les $J_{\text{CH}_3-\text{CH}_2} = 7\text{ cps}$
 $\delta = 3,5\text{ ppm}$: 2 protons (m) pour le CH_2 en α de l'atome
d'azote.
 $\delta = 4,15\text{ ppm}$: 1 proton (m) pour le CH en α de l'oxygène.
 $\delta = 5,8\text{ ppm}$: 1 proton (d) pour le CH éthylénique. $J=8,5\text{ cps}$.

CHAPITRE III

HYDROLYSE ALCALINE DES TRICHLORO-1,1,4 OLEFINES

CHAPITRE III

HYDROLYSE ALCALINE DES TRICHLORO-1,1,4 OLEFINES

1) - PARTIE THEORIQUE

A) GENERALITES

Les trichloro-1,1,4 oléfines (X)(XI)(XII) obtenues précédemment, traitées par la potasse glycolique, se transforment en acides insaturés. Nous avons obtenu le plus souvent un mélange d'acides éthyléniques isomères de position de la double liaison.

En effet LINSTEAD et ses collaborateurs ont montré, dans une série de travaux (27) à (35) qu'un système tricarboné insaturé évoluait vers un équilibre entre deux formes tautomères $\alpha \beta$ et $\beta \gamma$ éthyléniques.

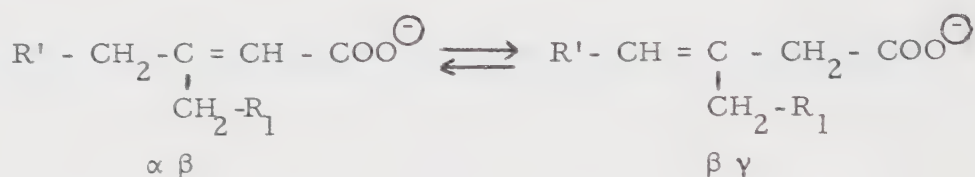


L'isomérisation entre les deux formes s'effectue suivant LINSTEAD (33) par un mécanisme anionique.



La formation du carbanion est favorisée par la basicité du milieu. La composition de l'équilibre dépend du système tricarboné et de la nature des substituants portés par les atomes de carbone.

Ainsi INGOLD, dans une synthèse des travaux de LINSTED (36) considère par exemple l'équilibre suivant :

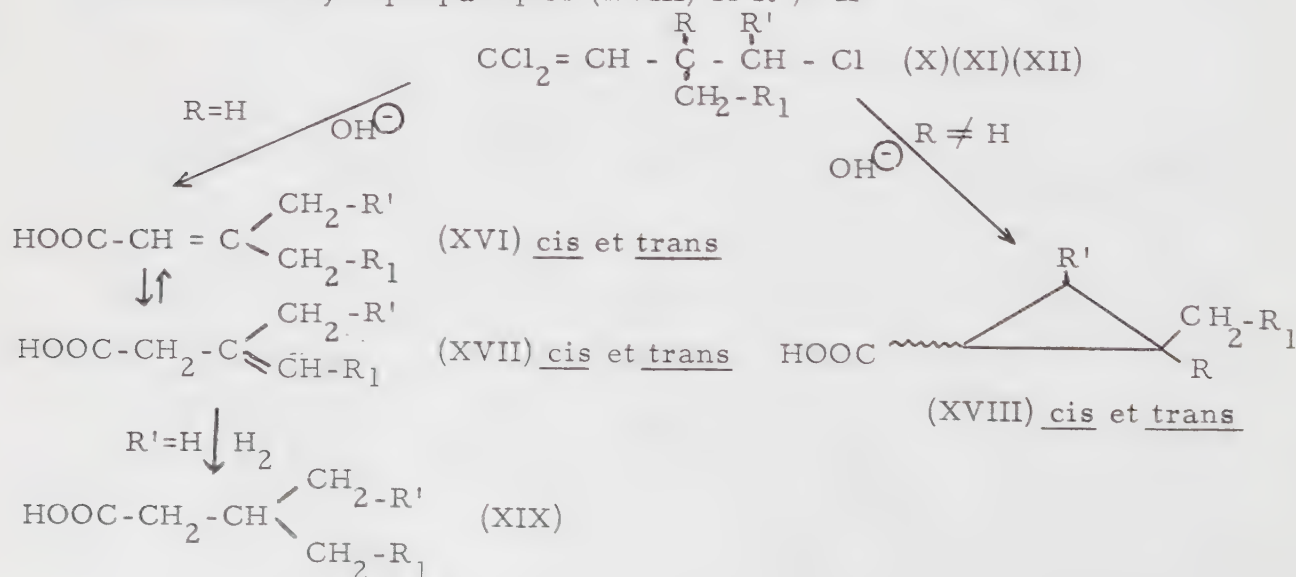


Si $\text{R}_1 = \text{R}' = \text{H}$ la forme $\alpha \beta$ éthylénique existe seule à l'équilibre car elle est stabilisée par la conjugaison entre la double liaison et le groupement carbonyle. Par contre, si R_1 ou $\text{R}' = \text{CH}_3$, cette conjugaison est compensée par l'hyperconjugaison pour l'isomère $\beta \gamma$ éthylénique, entre le groupement méthyle et la double liaison. La proportion de cet isomère devient alors importante à l'équilibre.

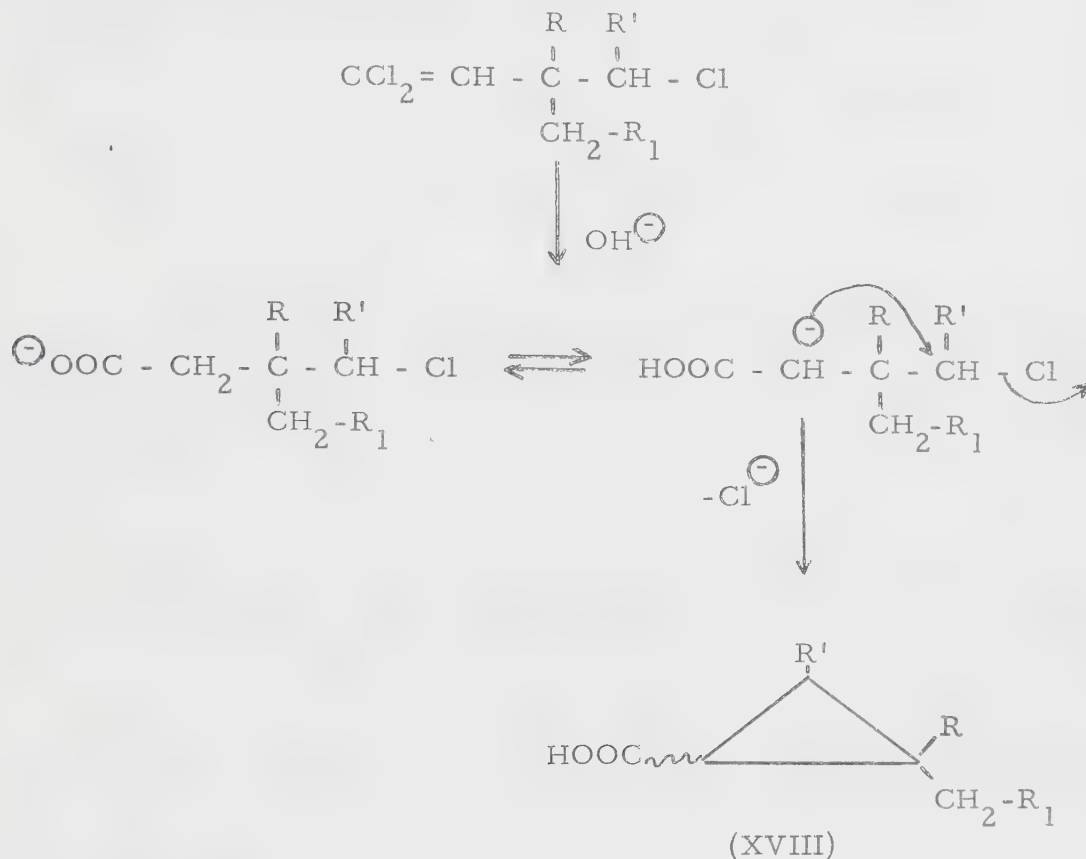
B) RESULTATS OBTENUS

Les trichloro-1, 1, 4 oléfines de type (X), (XI), (XII), conduisent par hydrolyse alcaline :

- aux acides $\alpha \beta$ et $\beta \gamma$ éthyléniques (XVI) et (XVII) si $\text{R} = \text{H}$
- aux dérivés cyclopropaniques (XVIII) si $\text{R} \neq \text{H}$



Les réactions d'élimination étant empêchées pour (XI; R=CH₃, R'=H) la forme anionique de l'acide β tétrasubstitué provoque donc une substitution interne selon le schéma



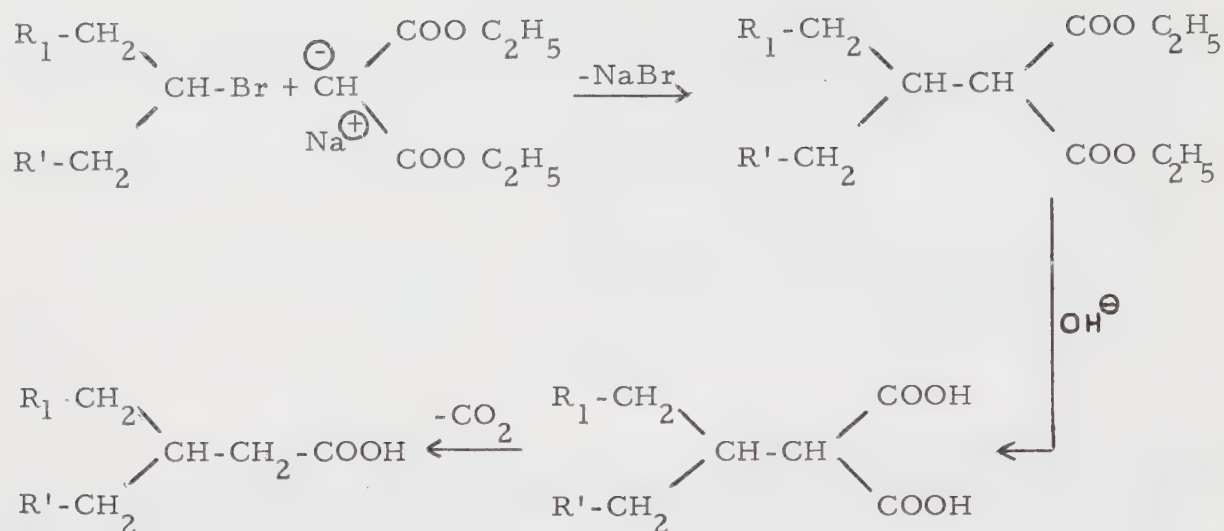
1 - Formation d'acides insaturés (R = H)

Le mélange d'acides isomères α β et β γ éthyléniques obtenu a été identifié essentiellement par hydrogénation pour R' = H , et par synthèse pour R' = CH₃. Sa composition a pu être déterminée après estérification par le méthanol.

a) R' = H

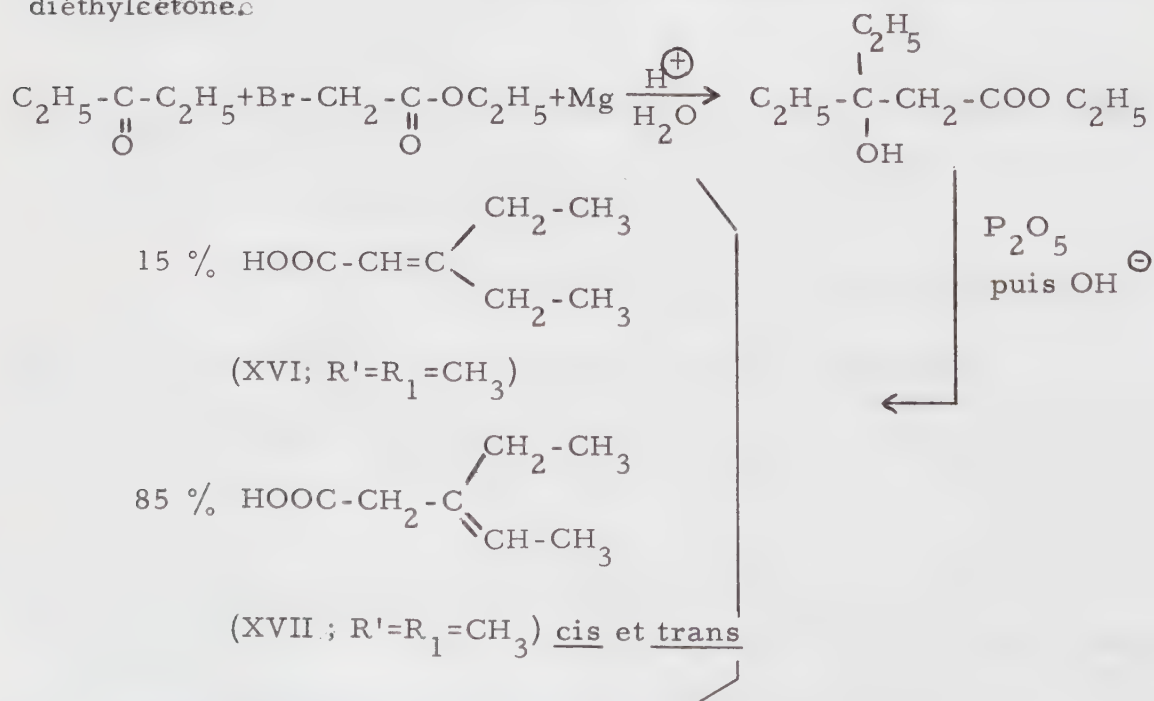
L'hydrogénation du mélange brut obtenu par hydrolyse conduit en effet à un seul acide (XIX) ce qui établit la seule isomérisie de position au niveau du mélange.

L'identification de l'acide (XIX) a été complétée par synthèse selon la réaction des esters maloniques avec les halogénures d'alcoyle



b) $R' = CH_3$

Les acides insaturés (XVI) et (XVII) ont été synthétisés selon la méthode de D. JOLY (37) à partir du bromacétate d'éthyle et de la diéthylcétone.



c)- L'estérification du mélange d'acides (XVI) et (XVII) par le méthanol conduit à un mélange d'esters séparables. par C. P. V. Les données I. R. et U. V. permettent de différencier les systèmes (XVI) et (XVII) estérifiés.

En infrarouge le déplacement de la bande C = O de 1740 à 1730 cm^{-1} et la forte absorption de la double liaison vers 1650 cm^{-1} permettent d'identifier les composés α β éthyléniques en accord avec THOMPSON (38) et JONES (39). En outre seuls ceux-ci absorbent notablement en U. V.

Dans le cas des isomères (XVI) α β éthyléniques la R. M. N. précise les structures stéréochimiques grâce au déblindage du groupe CH_2 -R' en position cis avec le groupe acétoxy.

La détermination de la stéréochimie des isomères (XVII) β γ éthyléniques n'a pas été abordée.

Le dosage ainsi établi permet de donner la composition du mélange acide initial en isomères (XVI) et (XVII). LINSTEAD a montré que dans la potasse aqueuse 25 % à 100°C l'équilibre était atteint au bout de 4 à 5 heures. Les conditions opératoires employées ici (3 heures à 180°C dans la potasse glycolique) permettent de considérer le mélange obtenu comme proche de l'équilibre (Tableau 16).

TABLEAU 16

R_1	R'	(XVI) <u>cis</u>	(XVI) <u>trans</u>	(XVII) <u>cis et trans</u>
H	H	100 %		-
CH_3	H	22 %	10 %	68 %
C_2H_5	H	37 %	13 %	50 %
$n\text{C}_3\text{H}_7$	H	18 %	8 %	74 %
$n\text{C}_4\text{H}_9$	H	24 %	16 %	60 %
CH_3	CH_3	20 %		80 %

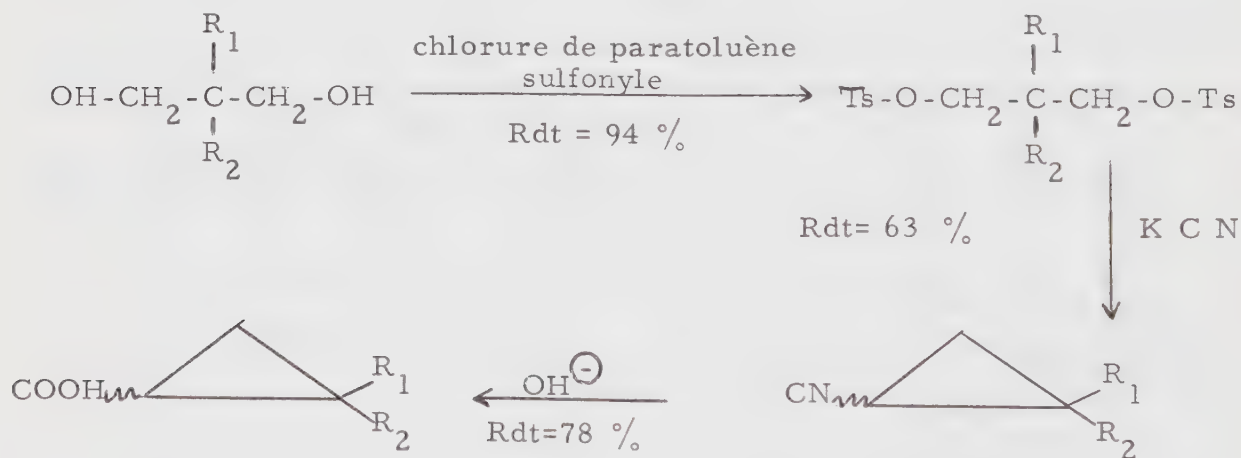
Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature. Ainsi INGOLD (36) indique pour $R' = R_1 = CH_3$ 79 % d'isomère $\beta \gamma$ à l'équilibre.

D'autre part, pour $R_1 = R' = H$, existe un seul isomère identifié par comparaison avec le composé déjà préparé (40) à (43) et obtenu par oxydation de l'oxyde de mésityle par une solution d'hypochlorite de soude.

2 - Formation d'acides cyclopropaniques ($R \neq H$)

Ces dérivés ont été également identifiés d'après leurs esters méthyliques qui présentent de grandes analogies spectrales avec ceux décrits par R. BLY (44) pour le diméthyl-2,2 cyclopropane carboxylate de méthyle (XVIII ; $R_1 = R' = H$). La position cis et trans des substituants par rapport au groupe carbométhoxy a été caractérisée par le déblindage du groupe méthyle en position cis, d'environ 0,02 ppm.

Ces acides ont été précédemment préparés avec de bons rendements par la méthode de E. NELSON (45).

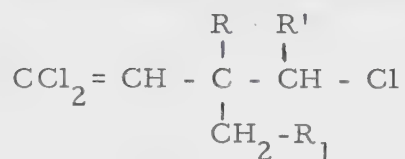


Conclusion

La structure des acides précédemment obtenus précise l'attaque nucléophile des magnésiens sur les tétrachloro-1, 1, 1, 4 oléfines (II). Lorsque la migration de la double liaison est empêchée par un carbone quaternaire, des acides cyclopropaniques sont obtenues avec de faibles rendements.

II - PARTIE EXPERIMENTALE

A) HYDROLYSE DES TRICHLORO-1, 1, 4 OLEFINES (X), (XI), (XII)



1 - Mode opératoire général

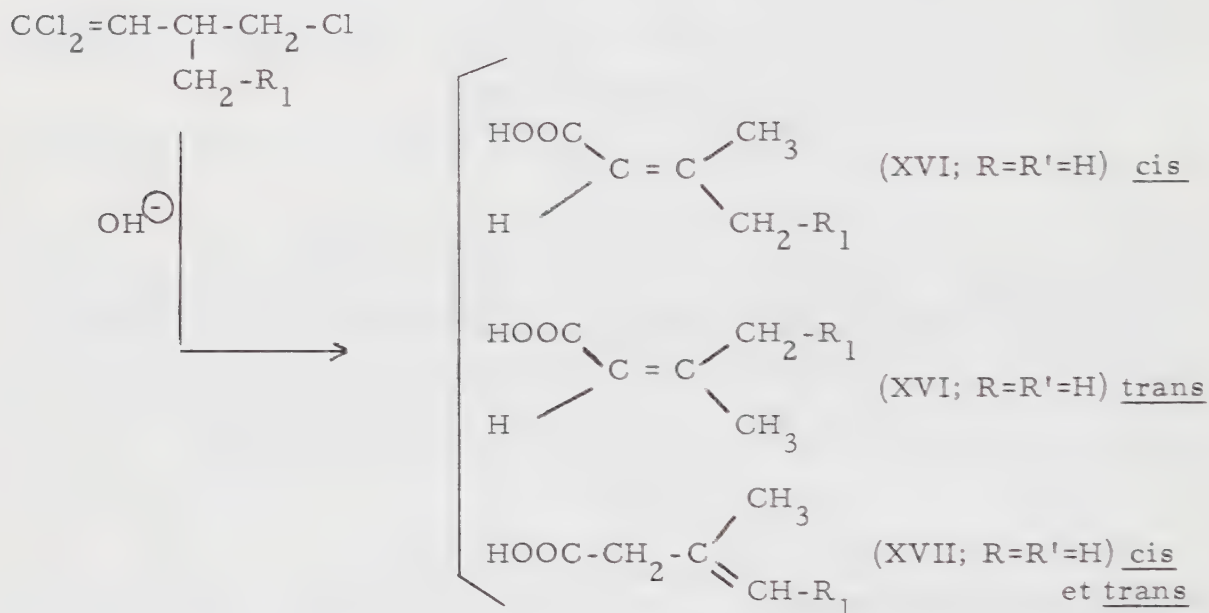
Dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant on place le composé trichloré et la solution de potasse dans le glycol. Le mélange est chauffé au bain de sable, à reflux pendant trois heures. Le brunissement de la solution s'accompagne d'un précipité de chlorure de potassium. Après refroidissement on ajoute de l'eau et extrait à l'éther les produits organiques non acides. Puis le mélange est acidifié jusqu'à PH = 1 et les produits acides ainsi libérés sont extraits à l'éther. Après traitement habituel on distille sous pression réduite.

Préparation des esters méthyliques

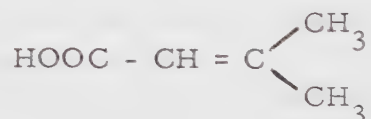
On utilise la méthode de TH. ZINCKE (46) qui consiste à faire refluer pendant douze heures le produit acide dans dix volumes de méthanol avec quelques gouttes d'acide sulfurique comme catalyseur. Après évaporation de l'alcool et extraction du résidu à l'éther on lave les couches étherées par une solution de bicarbonate de sodium puis, après traitement habituel, on distille sous pression réduite. Les rendements obtenus sont voisins de 90 %.

2 - Résultats expérimentaux

a - Hydrolyse des trichloro-1, 1, 4 alcoyl-3 butènes-1 (X ; R=R'=H)



1) Acide méthyl-3 buténoïque (XVI; R=R'=R₁=H)



Réactifs : Produit chloré 27 g (mélange 60 % (Xa) et 40 % (IIa))
 Potasse 70 g (1,27 m)
 Glycol éthylnique 450 ml

On obtient 5 g d'acide méthyl-3 buténoïque , Rdt = 55 %

Cristaux blancs, F = 69 - 70°C (non recristallisé), Eb₁₁ = 92-95°C (en accord avec (42)(43)).

Ester méthylique : liquide incolore, Eb₁₂ = 40-45°C, n_D²⁰ = 1,4400 (en accord avec (40)(41)).

			C	H
Analyse	C ₆ H ₁₀ O ₂	Cal. %	63,13	8,83
		Tr.	63,48	8,96

2) Acides oléfiniques (XVI ; $R=R'=H$, $R_1 = C_n H_{2n+1}$), (XVII ; $R=R'=H$, $R_1 = C_n H_{2n+1}$) (Tableau 17)

R_1	Trichloro- oléfine (X)	KOH	Glycol	Mélange acide	Rdt	Eb °C/mmHg	Analyse centésimale
CH_3 (*)	60g (0,32m)	145 g (2,6 m)	850 ml	21 g	58 %	100-120/15	$C_6H_{10}O_2$ C H Cal. % 63,13 8,83 Tr. 63,11 8,93
C_2H_5	50g (0,25m)	105 g (1,88 m)	500 ml	15 g	47 %	110-119/13	$C_7H_{12}O_2$ C H Cal. % 65,59 9,44 Tr. 65,54 9,32
nC_3H_7	48g(0,225m)	102 g (1,82 m)	600 ml	15 g	48 %	125-130/15	$C_8H_{14}O_2$ C H Cal. % 67,57 9,92 Tr. 67,45 9,93
nC_4H_9	50g(0,218m)	98 g (1,75 m)	500 ml	23 g	70 %	133-137/12	$C_9H_{16}O_2$ C H Cal. % 69,13 10,08 Tr. 69,00 10,32

TABLEAU 17

(*) - Pour $R_1 = CH_3$, certains acides obtenus sont solides. En effet en fin de distillation des cristaux apparaissent dans le réfrigérant. Par ailleurs, ces acides sont tous des liquides incolores à odeur nauséabonde.

Esters méthyliques : Liquides incolores. Préparés par la méthode indiquée plus haut ils ont pu être séparés par C. P. V. P. sur colonne Apiezon L (3 m, 3/8 pouce).

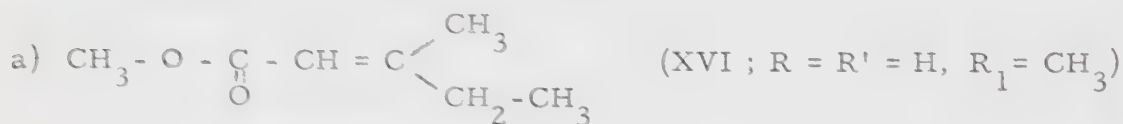
Le tableau 18 indique les temps de rétention comparés de chaque isomère, sur colonne Apiezon L 2 m, 20 %, les indices de réfraction et les mesures d'absorption U. V. effectuées dans le cyclohexane pur.

La composition du mélange d'isomères qui a été indiquée dans la partie théorique de ce chapitre a été calculée d'après les surfaces des pics du chromatogramme.

Données spectrales

Nous décrirons ici les spectres I. R. et R. M. N. des esters méthyliques de (XVI : $R=R'=H$, $R_1=CH_3$) et (XVII : $R=R'=H$, $R_1=CH_3$)

Les caractéristiques spectrales des autres composés ($R_1 = C_n H_{2n+1}$) sont les mêmes.



cis et trans

I. R. (spectre N° 14)

$2960 \text{ cm}^{-1} (F)$, $2880 \text{ cm}^{-1} (F)$: ∇ CH dans $-CH_3$, $-CH_2-$;

$1470 \text{ cm}^{-1} (F)$, $1440 \text{ cm}^{-1} (F)$: Σ CH dans $-CH_3$, $-CH_2-$;

$1650 \text{ cm}^{-1} (FF)$: ∇ C = C conjuguée ; $1730 \text{ cm}^{-1} (FF)$: ∇ C = O conjugué ; $1230 \text{ cm}^{-1} (FF)$, $1150 \text{ cm}^{-1} (FF)$: ∇ C-O-C

R. M. N. (Tableau 19)

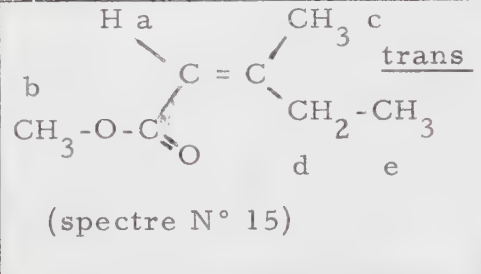
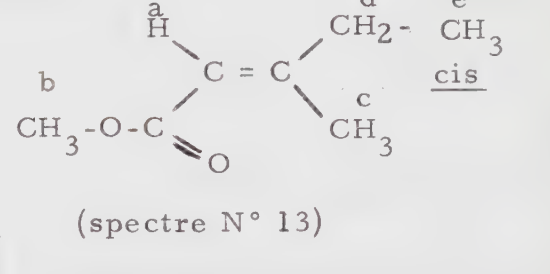
TABLEAU 18

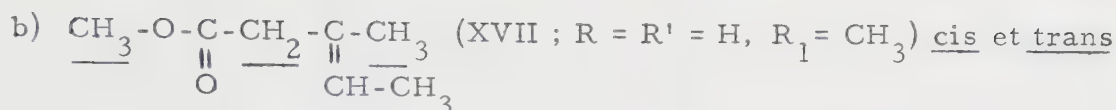
R_1	Isomère	t°four	T de ré- tention	n_D^{25}	λ m:	ϵ_M
CH_3	$\beta \gamma$ A(2)	125°C	0,66	1,4290 (1)		
	$\beta \gamma$ B	125°C	0,73	1,4295 (1)		
	$\alpha \beta$ <u>trans</u>	125°C	0,83	1,4392 (1)	214 m μ	11700
	$\alpha \beta$ <u>cis</u>	125°C	1	1,4410 (1)	214 m μ	11700
C_2H_5	$\beta \gamma$ A	125°C	0,63	1,4305		
	$\beta \gamma$ B	125°C	0,685	1,4322		
	$\alpha \beta$ <u>trans</u>	125°C	0,81	1,4410	216 m μ	13500
	$\alpha \beta$ <u>cis</u>	125°C	1	1,4440		
nC_3H_7	$\beta \gamma$ A	145°C	0,63	1,4305		
	$\beta \gamma$ B	145°C	0,685	1,4352		
	$\alpha \beta$ <u>trans</u>	145°C	0,80	1,4453	216 m μ	12000
	$\alpha \beta$ <u>cis</u>	145°C	1	1,4480		
nC_4H_9	$\beta \gamma$ A	180°C	0,57	1,4358		
	$\beta \gamma$ B	180°C	0,65	1,4375		
	$\alpha \beta$ <u>trans</u>	180°C	0,81	1,4460	216 m μ	15000
	$\alpha \beta$ <u>cis</u>	180°C	1	1,4470		

(1) En accord avec (47)

(2) La stéréochimie des deux isomères $\beta \gamma$ éthyléniques n'ayant pas été précisée nous les désignons par les lettres A et B.

TABLEAU 19

Protons	 (spectre N° 15)	 (spectre N° 13)
a	$\delta = 5,62 \text{ ppm (m)}$	$\delta = 5,62 \text{ ppm (m)}$
b	$\delta = 3,60 \text{ ppm (s)}$	$\delta = 3,60 \text{ ppm (s)}$
c	$\delta = \underline{1,86} \text{ ppm (s)}$	$\delta = \underline{2,2} \text{ ppm (s)}$
d	$\delta = 2,60 \text{ ppm (q)}$ $J_{de} = 7 \text{ cps}$	$\delta = 2,2 \text{ ppm (q)}$
e	$\delta = 1,10 \text{ ppm (t)}$ $J_{de} = 7 \text{ cps}$	$\delta = 1,10 \text{ ppm (t)}$



I. R. (spectre N° 16)

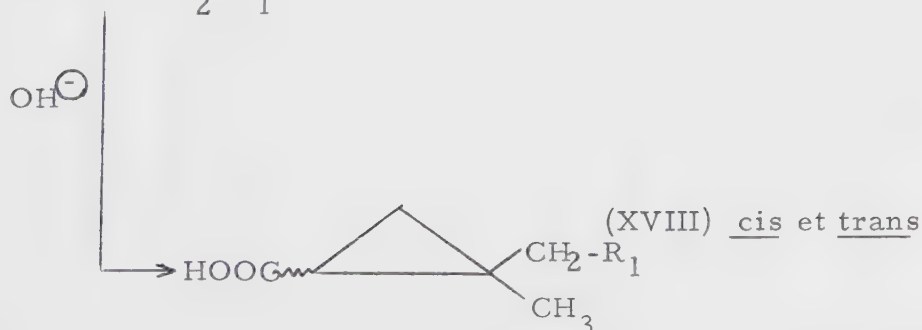
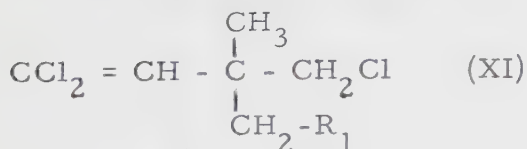
2960 cm⁻¹(F), 2920 cm⁻¹(F), 2860 cm⁻¹(F): ν CH dans -CH₃,
 -CH₂-; 1460 cm⁻¹(F), 1440 cm⁻¹(F), 1380 cm⁻¹(F): δ CH dans
 -CH₃, -CH₂-; 1650 cm⁻¹(M): ν C = C non conjuguée; 1740 cm⁻¹
 (FF): ν C = O non conjuguée; 1195 cm⁻¹(F), 1260 cm⁻¹(F),
 1160 cm⁻¹(FF): ν C - O - C

R. M. N.

Les spectres R. M. N. des deux isomères cis et trans sont analogues

δ = 1,65 ppm : 6 protons (m) pour les CH₃
 δ = 2,92 ppm : 2 protons (d) pour le CH₂ en α de C = O
 J homoallylique = 1 cps
 δ = 3,62 ppm : 3 protons (s) pour le CH₃ de l'ester
 δ = 5,35 ppm : 1 proton (m) pour le proton éthylénique

b - Hydrolyse des trichloro-1, 1, 4 méthyl-3 alcoyl-3 butènes-1
 (XI ; R = CH₃, R' = H)





Réactifs Trichloro-1, 1, 4 oléfine (XIa ; $R_1 = CH_3$) 71 g (0, 348 m)

 Potasse 156 g (2, 78 m)
 Glycol 900 ml

On obtient 6, 2 grammes d'acide, Rdt = 14 % ; liquide incolore,
 $Eb_{1,5} = 80 - 85^\circ C$

Ester méthylique $Eb_{15} = 70 - 72^\circ C$

			C	H
Analyse	$C_8H_{14}O_2$	Cal. %	67, 57	9, 92
		Tr.	67, 79	9, 80

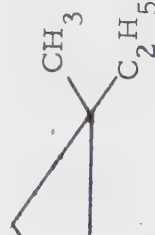
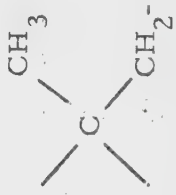
La C.P.V. de l'ester méthylique (Silicone Rubber 6 m, $t = 125^\circ C$) présente deux pics accolés d'importance égale qu'il n'a pas été possible de séparer quantitativement.

Données spectrales

I. R.

Dans le Tableau 20 le spectre infrarouge du mélange d'isomères (spectre N°2) est décrit en comparaison avec celui du diméthyl-2, 2 cyclopropane carboxylate de méthyle (XVIII ; $R_1 = H$) d'après les données de R. BLY (44) .

TABLEAU 20

Nature des bandes d'absorption	$\text{CH}_3\text{-O-C}\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$  (XVIII; R₁=CH₃)	$\text{CH}_3\text{-O-C}\begin{array}{c} \parallel \\ \text{O} \end{array}$  (XVIII; R₁=H)
ν CH ₂ du cycle	3065 cm ⁻¹ (M), 1020 cm ⁻¹ (M)	3065 cm ⁻¹ , 1007 cm ⁻¹
ν CH du cycle	3000 cm ⁻¹ (M)	3005 cm ⁻¹
ν CH dans -CH ₃ , -CH ₂ , -CH-,	2950 cm ⁻¹ (F), 2875 cm ⁻¹ (F), 1450 cm ⁻¹ (F)	2955 cm ⁻¹ , 2880 cm ⁻¹ , 1460 cm ⁻¹
ν C = O	1730 cm ⁻¹ (F)	1740 cm ⁻¹
ν C - O - C	1260 cm ⁻¹ (F), 1175 cm ⁻¹ (FF)	1260 cm ⁻¹ , 1175 cm ⁻¹
Σ CH dans 	1400 cm ⁻¹ (F), 1380 cm ⁻¹ (F)	1380 cm ⁻¹ , 1370 cm ⁻¹

R. M. N.



$\delta = 3,61 \text{ ppm}$: (s) pour le CH_3 de l'ester

$\delta = 1,13 \text{ ppm}$: (s) pour le $\text{CH}_3(a)$ de l'isomère cis

$\delta = 1,11 \text{ ppm}$: (s) pour le $\text{CH}_3(a)$ de l'isomère trans

$\delta = 0,62\text{-}1,66 \text{ ppm}$ (m) pour les protons du cycle et des groupes éthyliques cis et trans (b)

R. BLY (44) indique pour (XVIII ; $\text{R}_1 = \text{H}$)

$\delta = 1,16 \text{ ppm}$: (s) pour le CH_3 en trans du groupe carbométhoxy

$\delta = 1,18 \text{ ppm}$: (s) pour le CH_3 en cis

$\delta = 0,62\text{-}1,70 \text{ ppm}$ (m) pour les protons du cycle

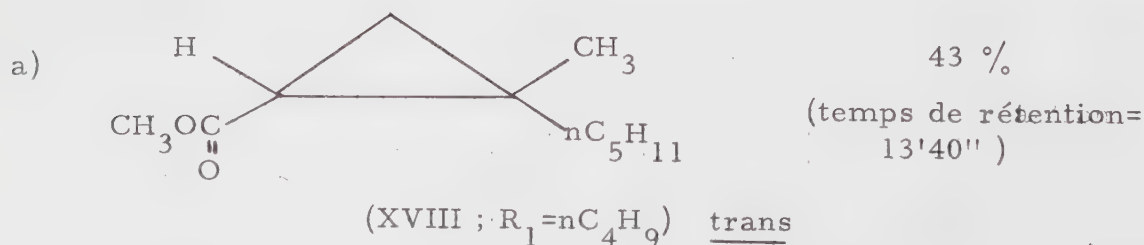
2) $\text{R}_1 = \text{nC}_4\text{H}_9$

Réactifs : Trichloro-1,1,4 oléfine (XIb; $\text{R}_1 = \text{nC}_4\text{H}_9$) 30 g (0,123 m)
 ----- Potasse 150 g (2,67 m)
 Glycol 900 ml

On obtient 10 g de produit acide liquide directement estérifié.

Ester méthylique, 4 g, liquide incolore, $\text{Eb}_1 = 70 - 75^\circ\text{C}$

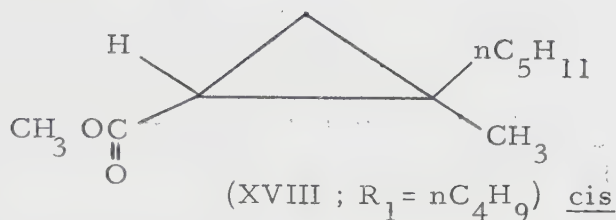
Deux pics principaux sur Apiezon L à 185°C , séparés quantitativement.



Liquide incolore , $n_D^{25} = 1,4382$

			C	H
Analyse	$C_{11}H_{20}O_2$	Cal. %	71,69	10,86
		Tr.	71,85	10,97

b)



57 %
(Temps de rétention = 16'10'')

Liquide incolore, $n_D^{25} = 1,4386$

			C	H
Analyse	$C_{11}H_{20}O_2$	Cal. %	71,69	10,86
		Tr.	71,70	10,94

I. R. et R. M. N.

Les spectres I. R. et R. M. N. des esters (XVIII; $R_1 = nC_4H_9$) sont analogues à ceux de (XVIII; $R_1 = CH_3$)

Cependant, par R. M. N. nous pouvons distinguer les deux isomères cis et trans par le signal du groupe méthyle déblindé par le groupe carbométhoxy en position cis.

δ CH_3 cis = 1,12 ppm (s)
 δ CH_3 trans = 1,10 ppm (s) en accord avec (44)

c- Hydrolyse du trichloro-1,1,4 méthyl-4 éthyl-3 butène-1 (XII ; $R = H$, $R' = R_1 = CH_3$)

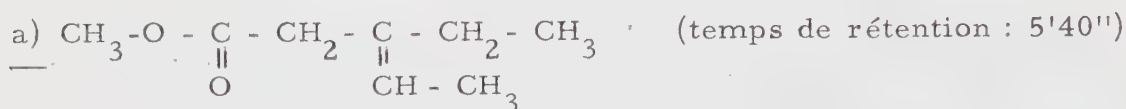
Réactifs : Trichloro-1,1,4 oléfine (XII) avec 40 % de (IIc) 33 g
 ----- Potasse 80 g (1;43 m)
 Glycol 450 ml

On obtient 5 g de produit acide, Rdt = 40%; liquide incolore, $Eb_{11} = 118^\circ C$

Ester méthylique : Liquide incolore, $Eb_{12} = 58-64^{\circ}C$

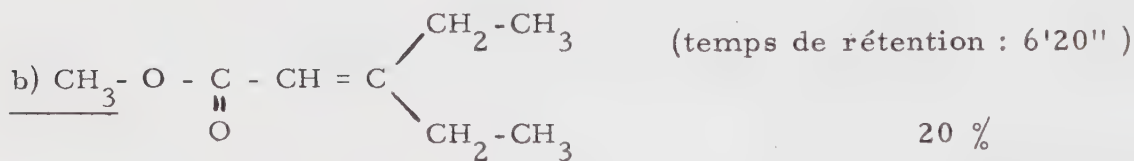
Analyse	$C_8H_{14}O_2$	Cal. %	67,57	9,93
		Tr.	67,43	9,95

Deux pics sur colonne Apiezon L 2 m, $t^{\circ} = 120^{\circ}C$, séparés quantitativement.



(XVII ; $R' = R_1 = \text{CH}_3$) , cis et trans 80 %

Liquide incolore, $n_D^{25} = 1,4352$. Les deux stéréoisomères n'ont pu être séparés.

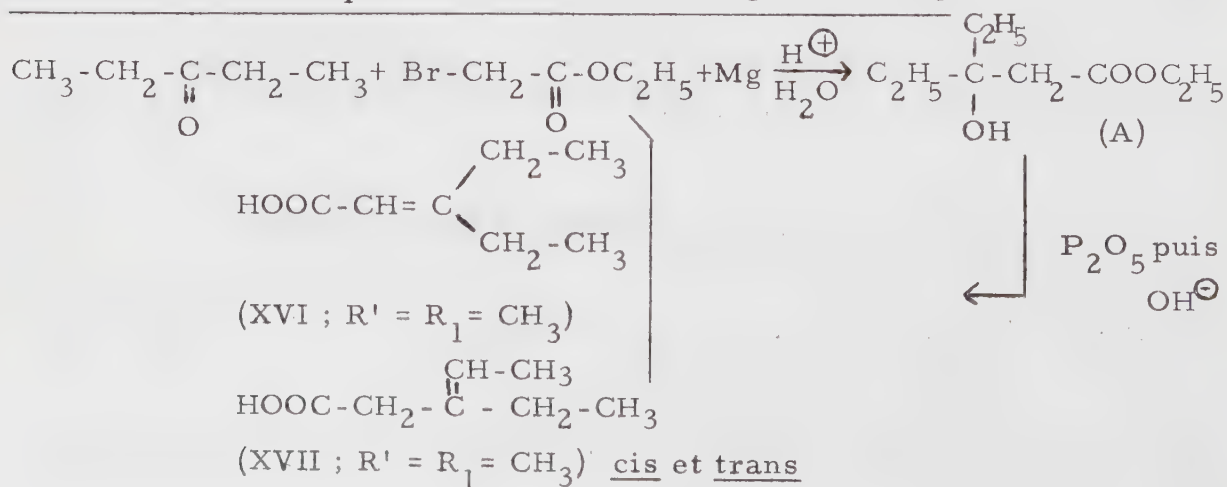


20 %

(XVI ; $R' = R_1 = \text{CH}_3$)

Liquide incolore , $n_D^{25} = 1,4460$

Synthèse de (XVI ; $R_1 = R' = \text{CH}_3$) et (XVII ; $R_1 = R' = \text{CH}_3$) .



a) Préparation de (A)

Réactifs : Bromacétate d'éthyle 88,5 g (0,53 m)
 ----- Magnésium 12 g (0,5 at-g)
 Diéthylcétone 43 g (0,5 m)
 Ether anhydre 235 ml

On emploie la méthode décrite par D. JOLY (37) qui permet d'obtenir 63 g d'éthyl-3 hydroxy-3 pentanoate d'éthyle (A), Rdt = 73 %.

Liquide incolore, $E_{b_{20}} = 105^{\circ}\text{C}$ en accord avec (37)

b) Déshydratation de (A)

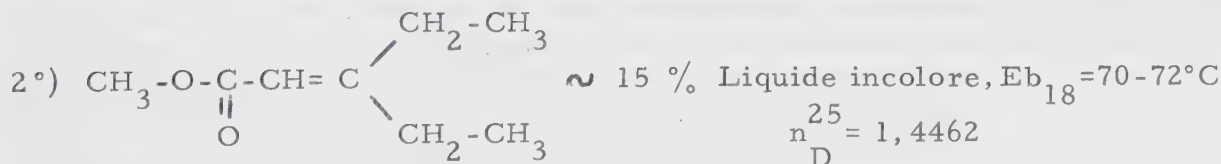
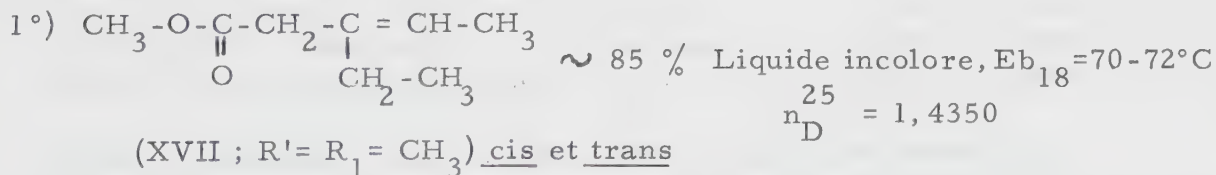
Méthode décrite par G. KON (48)

On dilue 63 g de composé (A) dans trois volumes de benzène anhydre et on laisse refluer trois heures sous agitation avec 0,45 mole d'anhydride phosphorique. On filtre l'excès d'anhydride phosphorique, neutralise la couche organique, chasse le benzène et distille sous pression réduite.

On obtient 41 g de mélange d'esters éthyliques de (XVI ; $R' = R_1 = \text{CH}_3$) et (XVII ; $R' = R_1 = \text{CH}_3$), Rdt = 70 %

Liquide incolore, $E_{b_{18}} = 80-85^{\circ}\text{C}$ en accord avec (37)

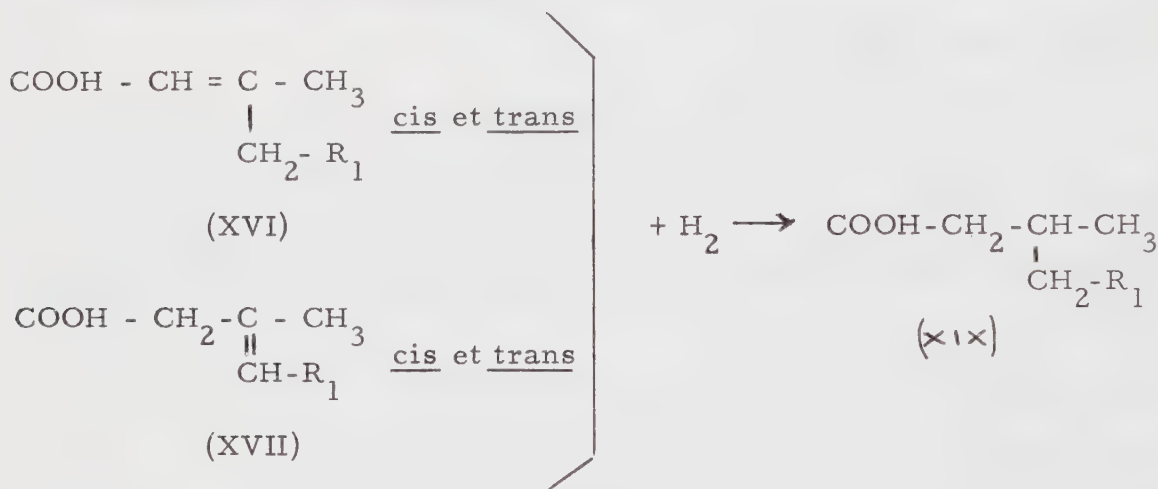
Ce mélange est alors saponifié puis estérifié par le méthanol. La C. P. V. sur Apiezon L à 135°C montre deux pics qui ont pu être séparés quantitativement.



Ces composés présentent les mêmes caractéristiques physiques et spectrales que les produits issus de l'hydrolyse de (XVI; $R'=R_1=CH_3$)

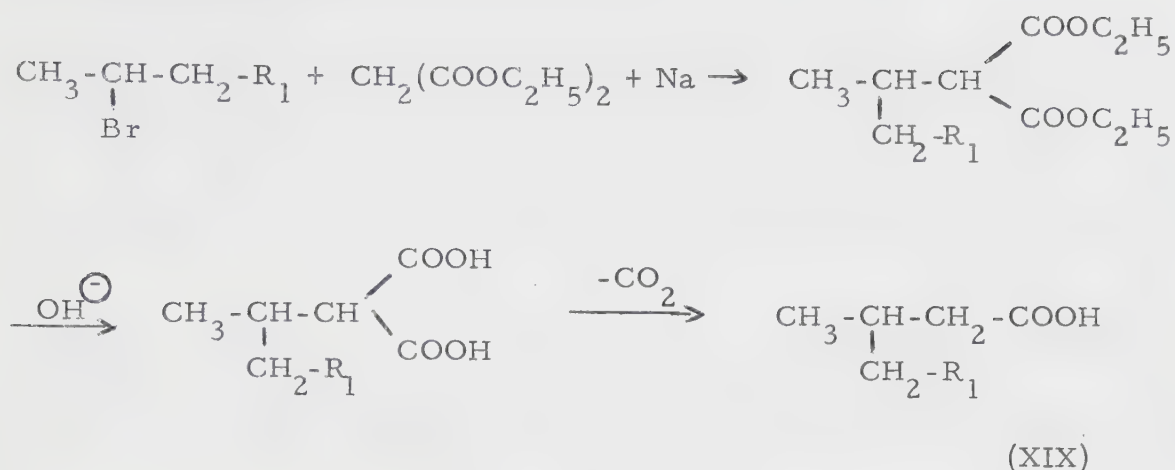
B) SYNTHESE DES ACIDES SATURES (XIX) $COOH - CH_2 - \underset{\substack{| \\ CH_2 - R_1}}{CH} - CH_3$

1) Hydrogénation des acides oléfiniques (XVI; $R=R'=H$) et (XVII; $R=R'=H$)

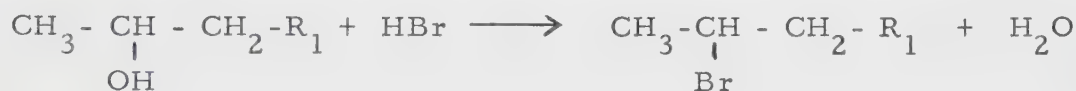


L'hydrogénation est effectuée sur le sel de sodium du mélange acide, en milieu aqueux, et avec du nickel Raney comme catalyseur. Le mélange acide est dissout dans une solution diluée de soude; le PH est ensuite ajusté à 7 par de l'acide chlorhydrique dilué. La solution saline ainsi obtenue est alors placée dans une fiole à hydrogéner et l'on ajoute le nickel Raney à raison de 1 g de nickel pour 1 litre d'hydrogène absorbé.

L'hydrogénation est lente et dure environ 48 heures à température et pression ordinaires. On ramène ensuite le milieu à $PH_1 = 1$ après avoir filtré le catalyseur, et on extrait l'acide saturé à l'éther. Après traitement habituel on distille sous pression réduite.

2) Synthèse maloniquea- Matières premières

Les bromo-2 alcanes sont obtenus à partir de l'alcool secondaire correspondant par action de l'acide bromhydrique azéotropique(49)



Les alcools isobutylique et isoamylique sont des produits commerciaux. L'hexanol-2 ($\text{R}_1 = \text{nC}_3\text{H}_7$) et l'heptanol-2 ($\text{R}_1 = \text{nC}_4\text{H}_9$) sont préparés par action des magnésiens sur l'acétaldéhyde d'après (50)

b- Mode opératoire

Nous avons employé la méthode de E. REID (51).

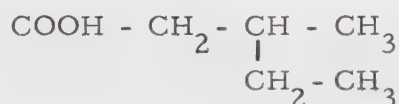
Dans un ballon de 500 ml avec agitation mécanique, boule à brome et réfrigérant ascendant, on place 50 ml d'alcool butylique et l'on dissout 0,1 at-g de sodium. On chauffe le contenu du ballon à 70-80°C et on ajoute rapidement 0,1 mole de malonate d'éthyle. Puis, 0,11 mole de bromure d'alcoyle sont coulées goutte à goutte de façon à maintenir un reflux d'alcool butylique. Un précipité de bromure de sodium apparaît dans le ballon. On complète la réaction par un chauffage de une heure environ jusqu'à neutralité de la solution.

Une solution de 14 g de potasse dans 15 ml d'eau est alors versée doucement dans le ballon. La saponification dure environ cinq heures pendant lesquelles on maintient un reflux d'alcool. Le butanol est alors chassé par hétérodistillation et le résidu acidifié par 27 ml d'acide chlorhydrique commercial. Le diacide organique est libéré peu à peu sous forme d'huile puis il est extrait à l'éther. Après évaporation de l'éther on chauffe à reflux l'huile jusqu'à décarboxylation totale. On distille alors l'acide sous pression réduite.

3) Résultats expérimentaux

Les caractéristiques des acides obtenus par les deux méthodes sont portées ci-après. Ce sont tous des liquides incolores.

a) - Méthyl-3 pentanoïque (XIX ; $R = R' = H$, $R_1 = CH_3$)



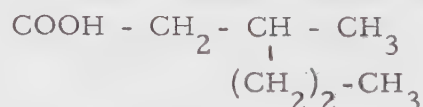
1) Hydrogénation: $\text{Eb}_{15} = 96^\circ\text{C}$, $n_D^{25} = 1,4151$

Analyse	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	Cal. %	C	H
			62,03	10,41
		Tr.	61,87	10,39

2) Synthèse malonique: $\text{Eb}_{15} = 97^\circ\text{C}$; $n_D^{25} = 1,4145$ en accord avec (52) (53)

Analyse	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$	Cal. %	C	H
			62,03	10,41
		Tr.	61,84	10,25

b) - Méthyl-3 hexanoïque (XIX ; $R = R' = H$, $R_1 = C_2H_5$)



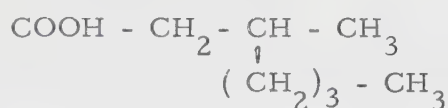
1) Hydrogénation : $Eb_{12} = 105^{\circ}C$, $n_D^{25} = 1,4213$

			C	H
Analyse	$C_7H_{14}O_2$	Cal. %	64,58	10,84
		Tr.	64,61	10,60

2) Synthèse malonique : $Eb_{14} = 109^{\circ}C$, $n_D^{25} = 1,4238$ en accord avec (54) (55) (56).

			C	H
Analyse	$C_7H_{14}O_2$	Cal. %	64,58	10,84
		Tr.	64,39	10,84

c) - Méthyl-3 heptanofque (XIX ; $R = R' = H$, $R_1 = nC_3H_7$)



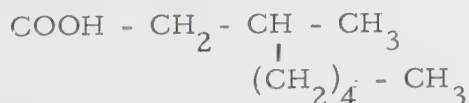
1) Hydrogénation : $Eb_{14} = 119^{\circ}C$, $n_D^{25} = 1,4264$

			C	H
Analyse	$C_8H_{16}O_2$	Cal. %	66,63	11,18
		Tr.	66,69	11,21

2) Synthèse malonique : $Eb_{14} = 118^{\circ}C$, $n_D^{25} = 1,4269$ en accord avec (57) (58)

			C	H
Analyse	$C_8H_{16}O_2$	Cal. %	66,63	11,18
		Tr.	66,49	11,14

d) - Méthyl-3 octanofque (XIX ; $R = R' = H$, $R_1 = nC_4H_9$)



1) Hydrogénation : $\text{Eb}_{14} = 130^\circ\text{C}$, $n_{\text{D}}^{25} = 1,4295$

Ester méthylique : liquide incolore, $\text{Eb}_{11} = 85^\circ\text{C}$

			C	H
Analyse	$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_2$	Cal. %	69,72	11,70
		Tr.	69,73	11,63

2) Synthèse malonique : $\text{Eb}_{14} = 130^\circ\text{C}$, $n_{\text{D}}^{25} = 1,4286$ en accord avec (59)
(60) (61)

			C	H
Analyse	$\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$	Cal. %	69,13	10,08
		Tr.	69,00	10,32

Sels de S-benzylisothiouronium

Les sels de S-benzylisothiouronium ont été préparés pour chaque acide. Le Tableau 21 indique les caractéristiques de ces dérivés.

TABLEAU 21

Acide	Méthode	Dérivé cristallisé	Analyse	F	F du mélange
$\text{COOH}-\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ \text{CH}_2-\text{CH}_3}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	Hydrogénation	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Cal. % Tr. N 9,92 9,98	159°C	160°C
(XIX; R=R'=H, R ₁ =CH ₃)	Synthèse	$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Cal. % Tr. N 9,92 9,97	159°C	
$\text{COOH}-\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ (\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	Hydrogénation	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Cal. % Tr. N 9,45 9,43	146°C	146°C
(XIX; R=R'=H, R ₁ =C ₂ H ₅)	Synthèse	$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Cal. % Tr. N 9,45 9,15	147°C	
$\text{COOH}-\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ (\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	Hydrogénation	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Cal. % Tr. N 9,02 9,06	138°C	139°C
(XIX; R=R'=H, R ₁ =nC ₃ H ₇)	Synthèse	$\text{C}_{16}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Cal. % Tr. N 9,02 8,95	138°C	
$\text{COOH}-\text{CH}_2-\underset{\substack{ \\ (\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3}}{\text{CH}}-\text{CH}_3$	Hydrogénation	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Cal. % Tr. N 8,63 8,59	134°C	133°C
(XIX; R=R'=H, R ₁ =nC ₄ H ₉)	Synthèse	$\text{C}_{17}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$	Cal. % Tr. N 8,63 8,45	134°C	

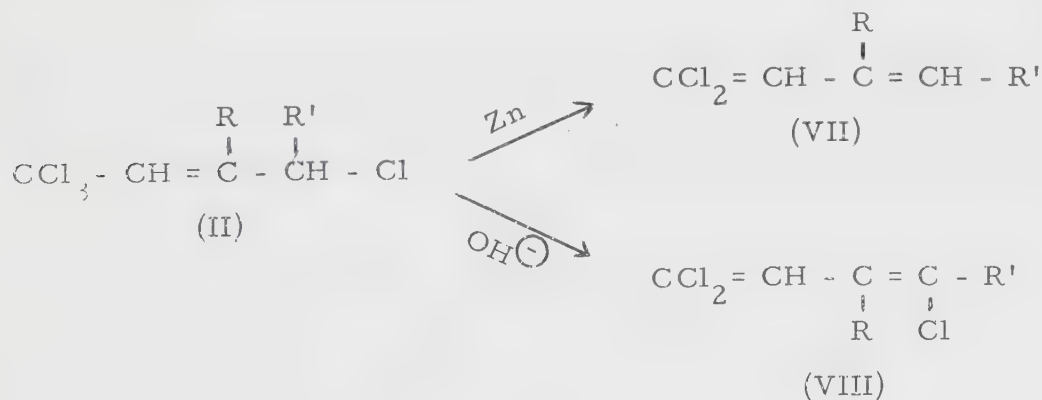
CONCLUSIONS GENERALES

Dans ce présent travail consacré à l'étude des tétrachloro-oléfines (II) nous avons mis en évidence la grande réactivité de la double liaison sous l'influence de divers agents électrophiles et nucléophiles.

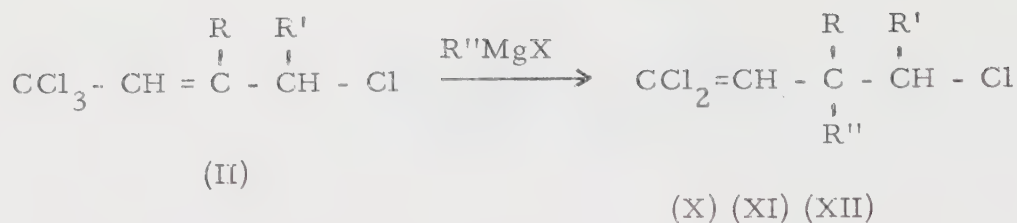
A)- L'isomérisation de (II) en (VI) est obtenue par voie thermique ou catalytique.



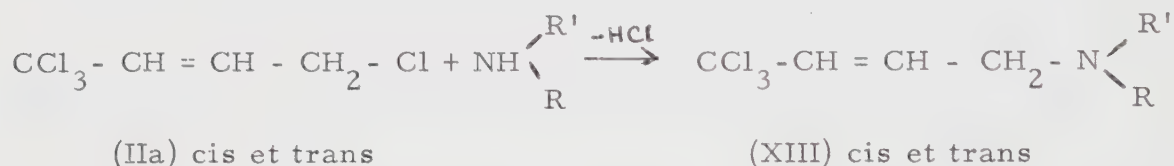
- La transformation en di et trichlorobutadiène (VII) et (VIII) par un processus d'élimination est réalisée avec le zinc et la potasse



- La formation de trichloro-1,1,4 oléfines (X)(XI)(XII) à partir de (II) est obtenue avec des réactifs magnésiens par addition sur la double liaison activée

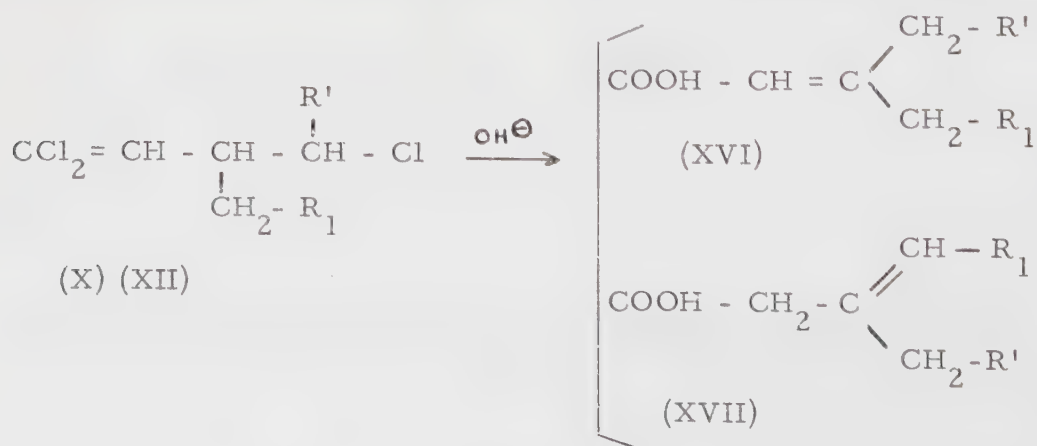


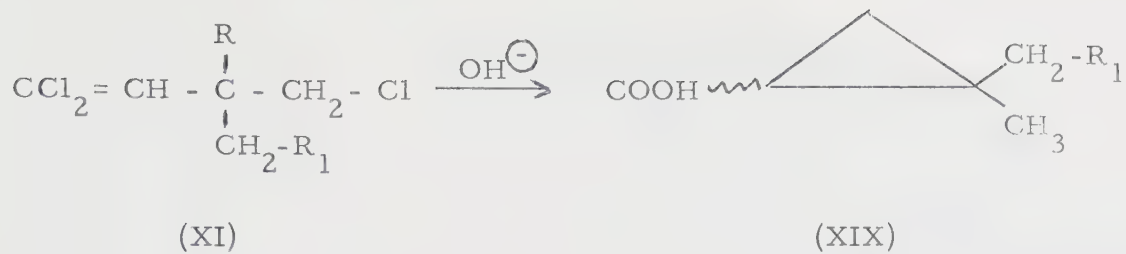
- La substitution sur le carbone saturé est réalisée par les amines secondaires avec formation des amines tertiaires trichlorées (XIII)



- Les processus d'élimination et de substitution précédents n'impliquent pas le passage par le composé intermédiaire (VI) puisque des réactions analogues effectuées sur (VI) ne donnent pas les mêmes résultats.

B) - L'enchaînement $\text{CCl}_2 = \text{CH}$, facilement mis en évidence par voie spectrale, présente une grande stabilité puisque la potasse glycolique est nécessaire pour hydrolyser les composés (X) et (XII) en acides carboxyliques insaturés et les composés (XI) en acides cyclopropaniques.





La structure des chaînes de ces acides a permis de préciser celle des trichloro-1, 1, 4 oléfines (X)(XI)(XII) obtenues avec les composés organomagnésiens mixtes.

DONNEES TECHNIQUES

METHODES SPECTRALES

Les spectres de R.M.N. ont été tracés sur un appareil VARIAN A-60-A. Les constantes de couplage, exprimées en cycle par seconde(cps), sont données à 0,1 cps près. Les déplacements chimiques sont indiqués en parties par millions ppm et par référence au tétraméthylsilane. Les structures fines ont été déterminées grâce à un appareil VARIAN H.R. 100.

Les spectres infrarouges ont été tracés en film, à l'état pur, sur un appareil PERKIN-ELMER, modèle 237 B.

Les spectres ultraviolets ont été tracés sur un appareil : BECKMANN type DB, la longueur d'onde est repérée à $\pm 1 \text{ m}\mu$ et le coefficient d'extinction molaire à environ 5 % près.

METHODES CHROMATOGRAPHIQUES EN PHASE VAPEUR

Les études analytiques (C.P.V.) ont été réalisées sur un appareil PERKIN-ELMER F. 11 et sur appareil F. et M. SCIENTIFIC 700.

Les séparations quantitatives (C.P.V.P.) ont été faites sur un appareil AEROGRAPH Autoprep 700.

CONSTANTES PHYSIQUES

Les points d'ébullition ainsi que les points de fusion sont donnés non corrigés.

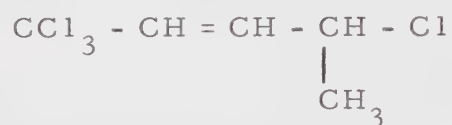
Les indices de réfraction sont mesurés sur un réfractomètre O.P.L.

SPECTRES INFRAROUGES

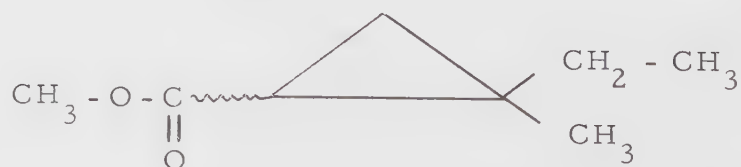
et

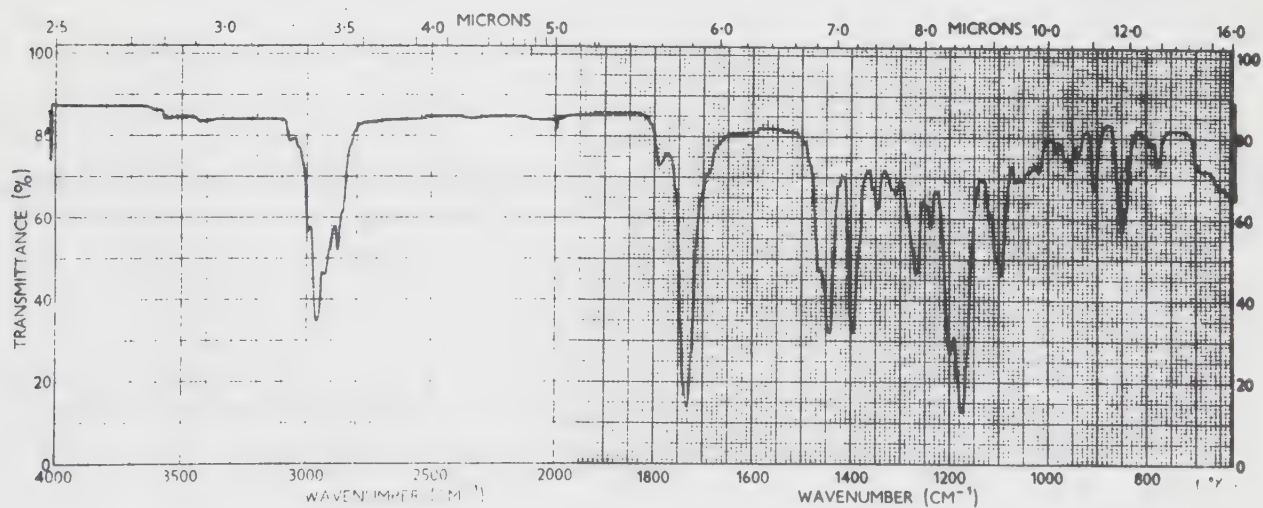
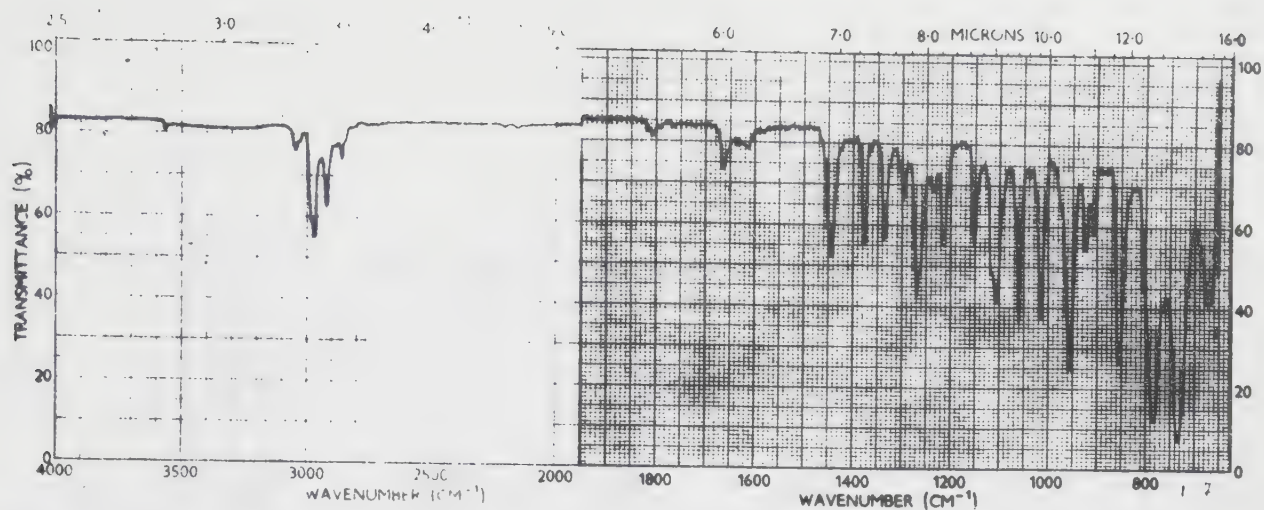
SPECTRES DE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

n° 1 - Spectre infrarouge du tétrachloro-1, 1, 1, 4 méthyl-4 butène-2 (IIc)



n° 2 - Spectre infrarouge de l'éthyl-2 méthyl-2 cyclopropane carboxylate de méthyle (XVIII) cis et trans.

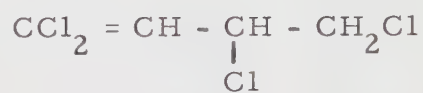




n° 3 - Spectre R. M. N. d'un mélange de tétrachloro-1, 1, 1, 4 butène-2 (IIa)
et de tétrachloro-1, 1, 3, 4 butène-1 (VIa)



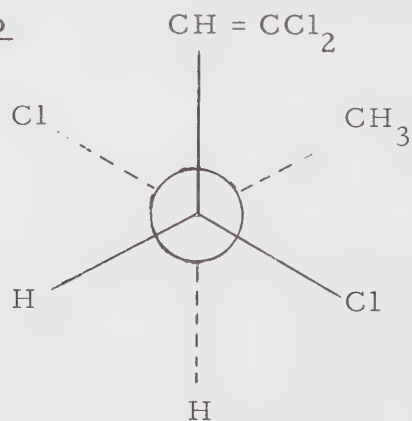
(IIa)

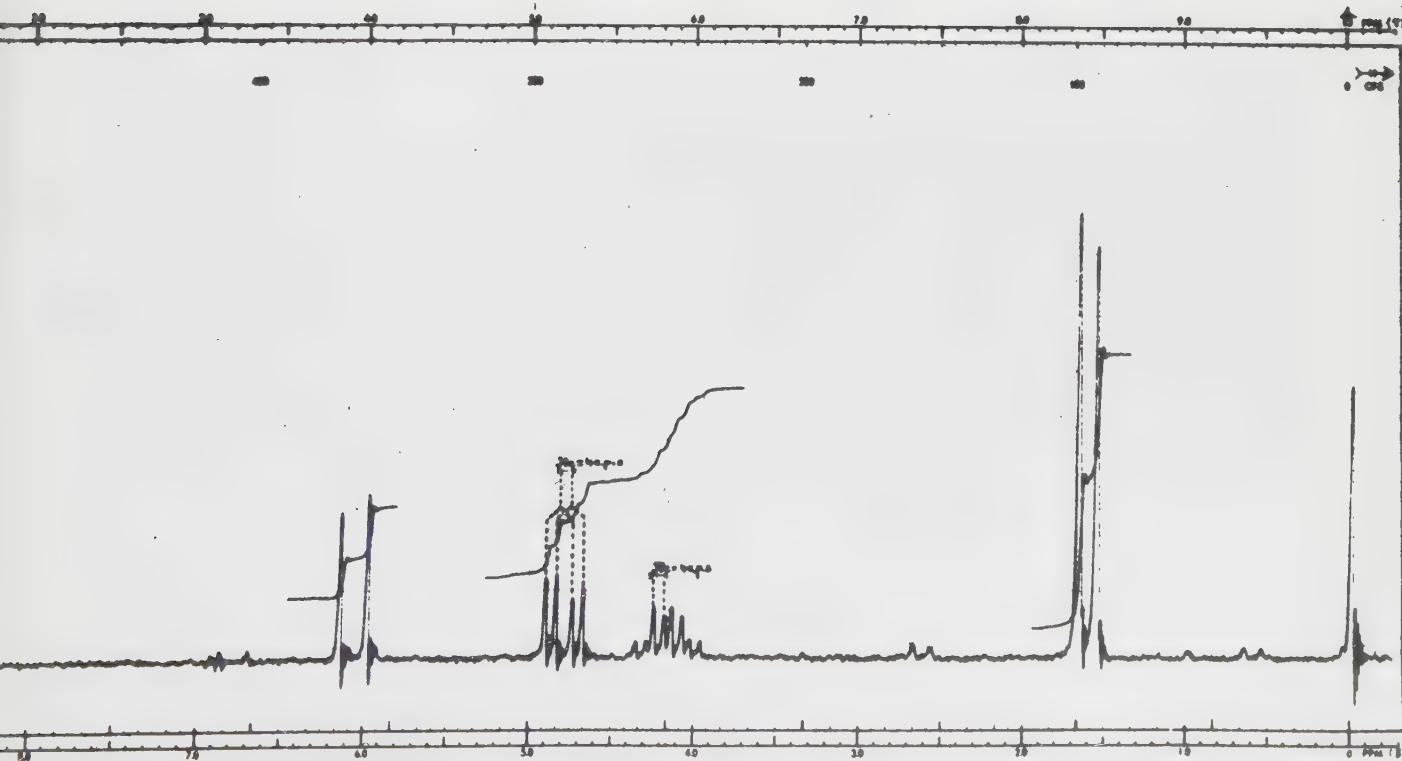
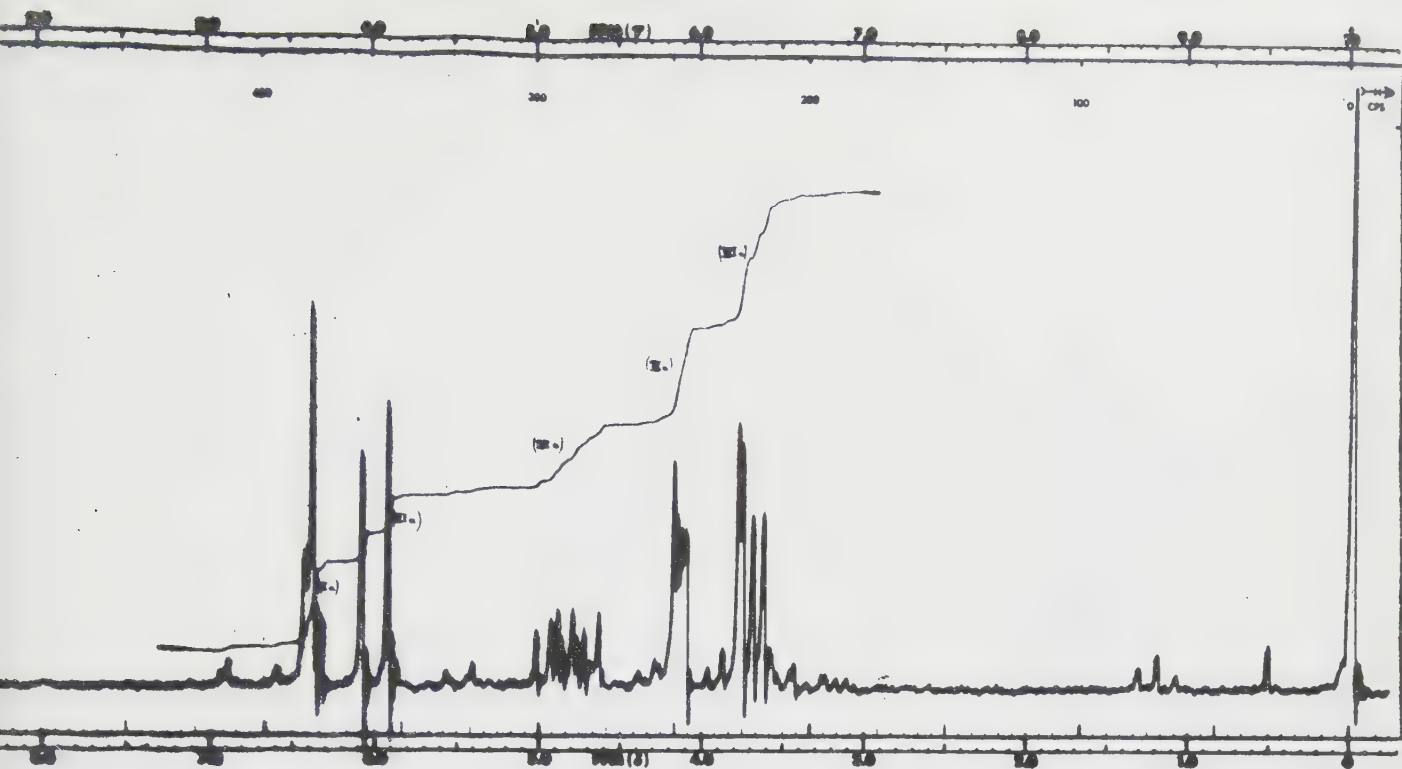


(VIa)

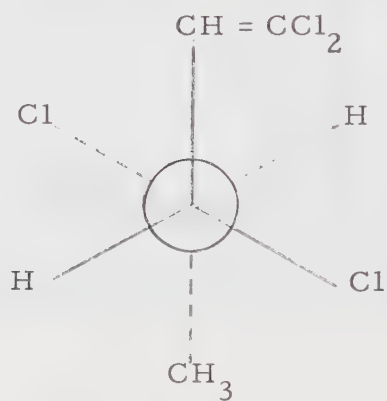
n° 4 - Spectre R. M. N. du tétrachloro-1, 1, 3, 4 méthyl-4 butène-1 (VIc)

thréo

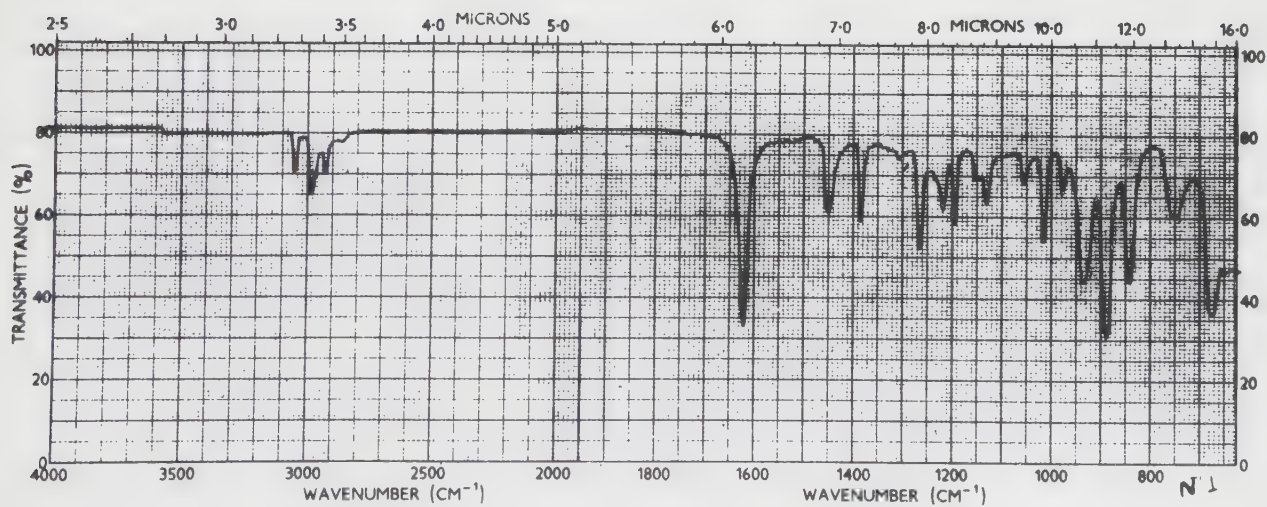
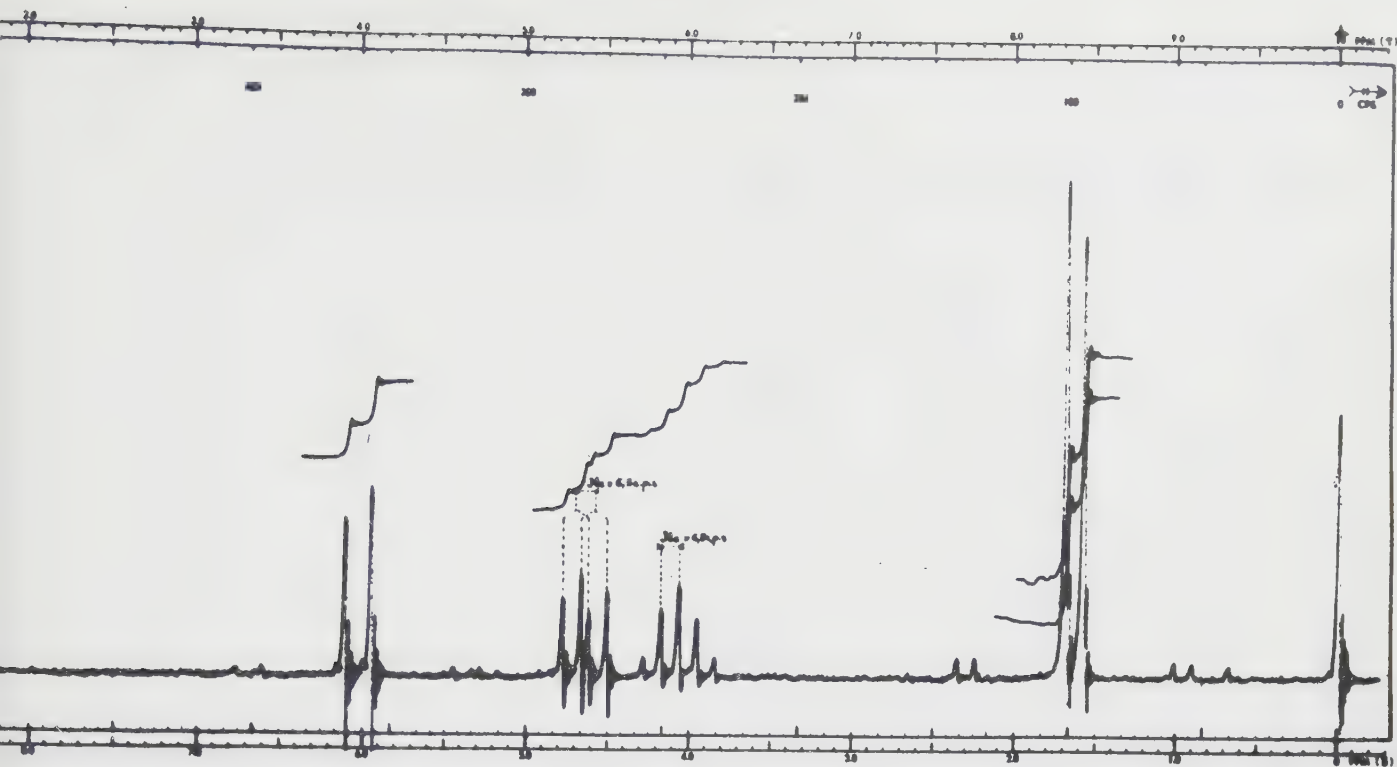




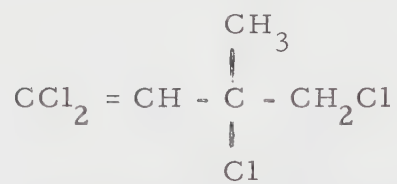
n° 5 - Spectre R. M. N. du tétrachloro-1, 1, 3, 4 méthyl-4 butène-1 (VIc)
érythro



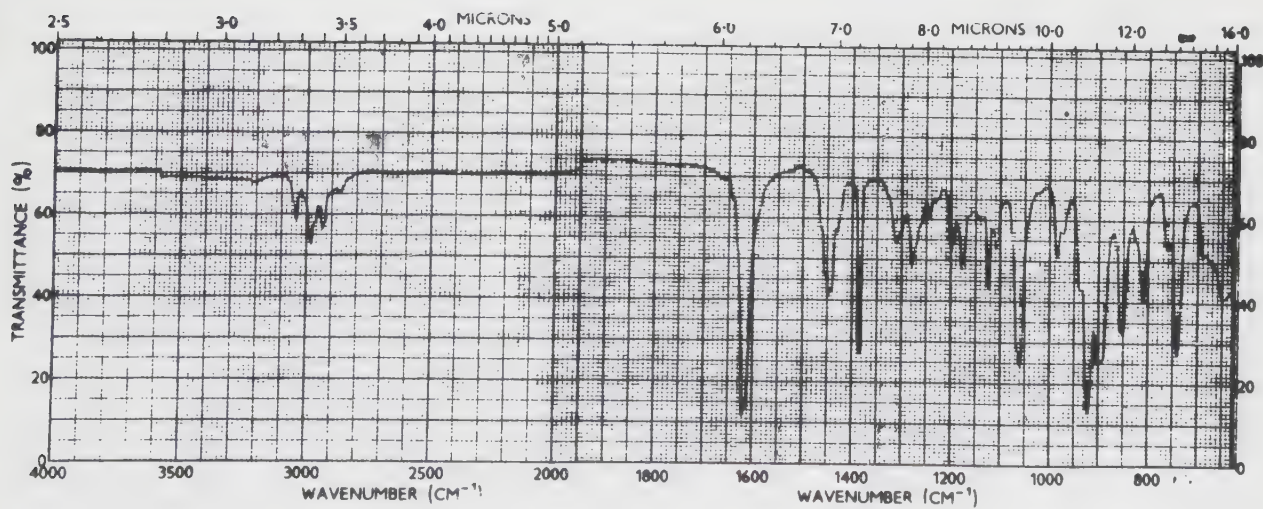
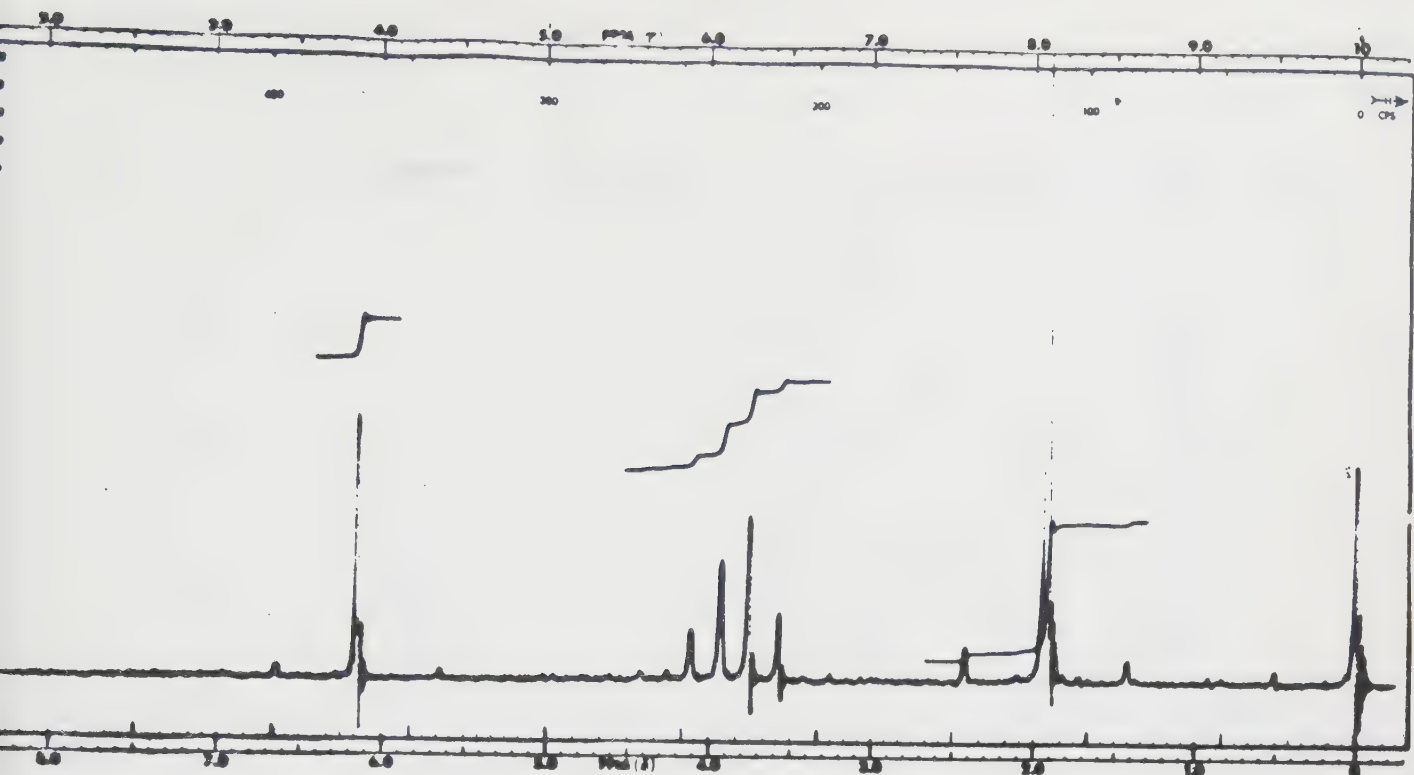
n° 6 - Spectre infrarouge de (VIc) érythro



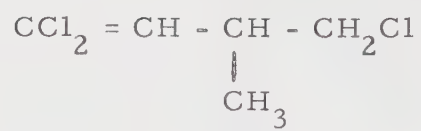
n° 7 - Spectre R. M. N. du tétrachloro-1, 1, 3, 4 méthyl-3 butène-1 (VIb)



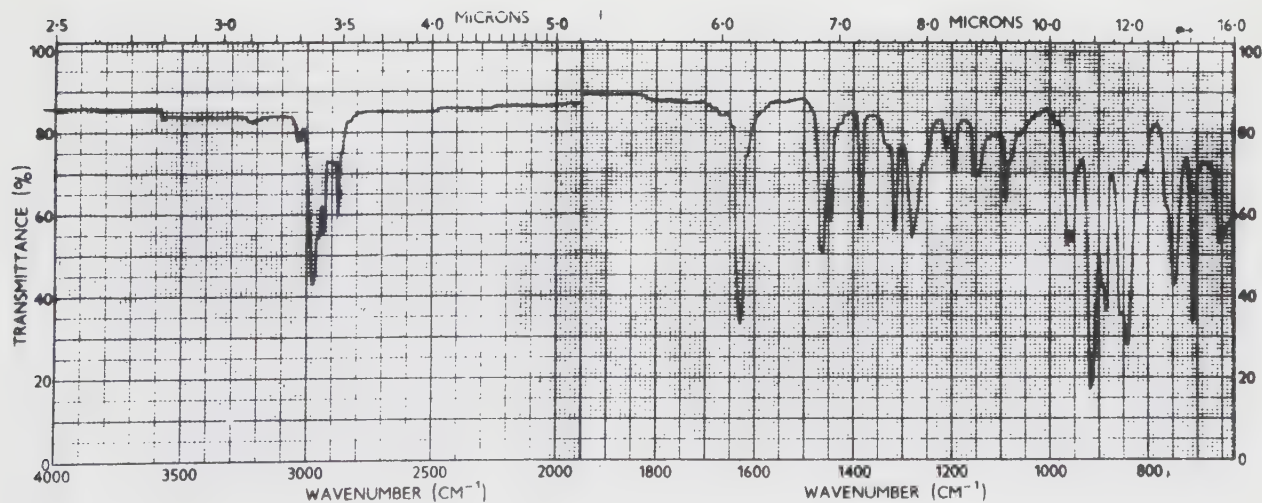
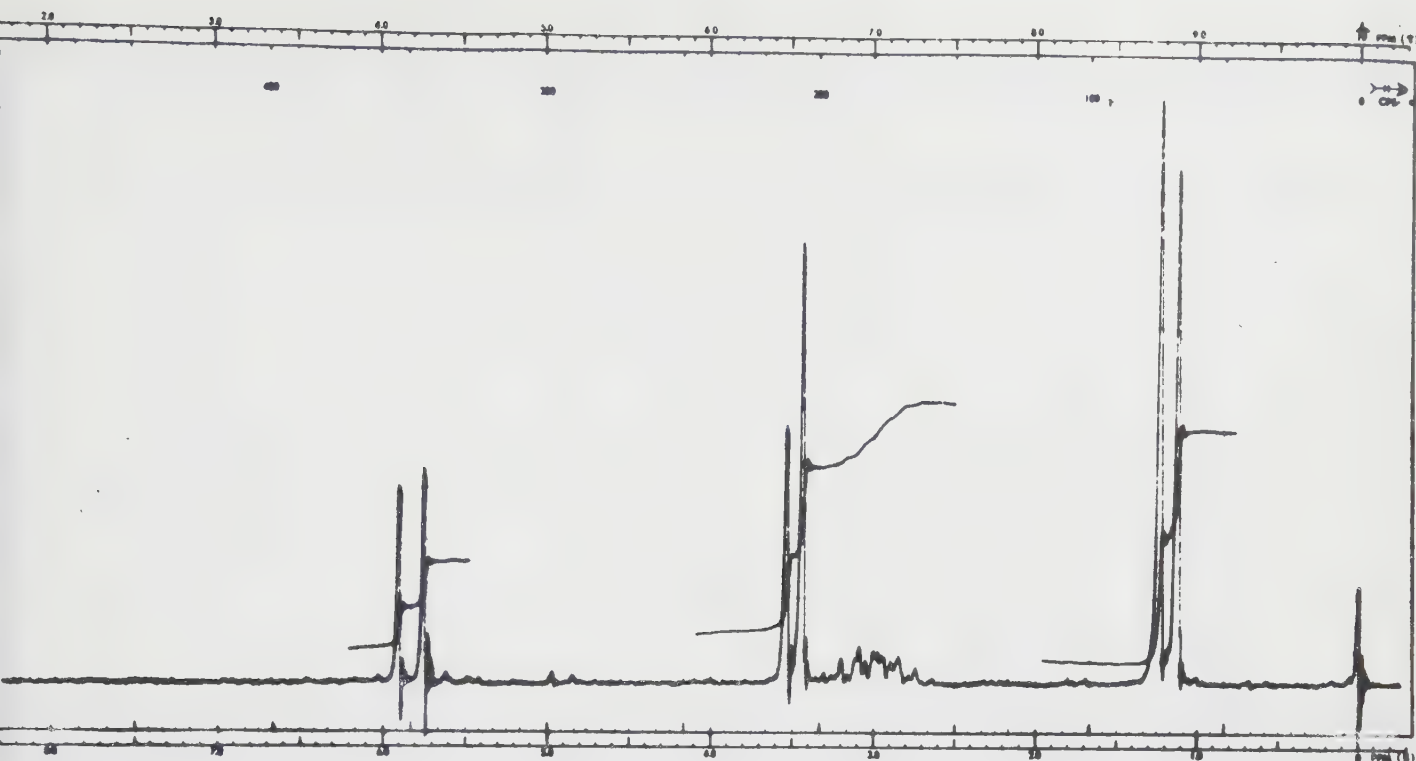
n° 8 - Spectre infrarouge de (VIb)



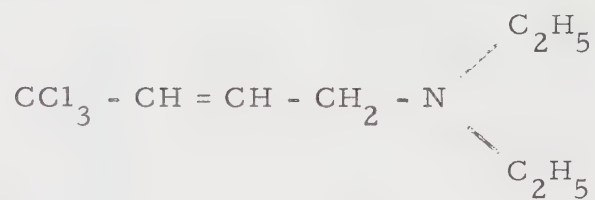
n° 9 - Spectre R. M. N. du trichloro-1, 1, 4 méthyl-3 butène-1 (Xa)



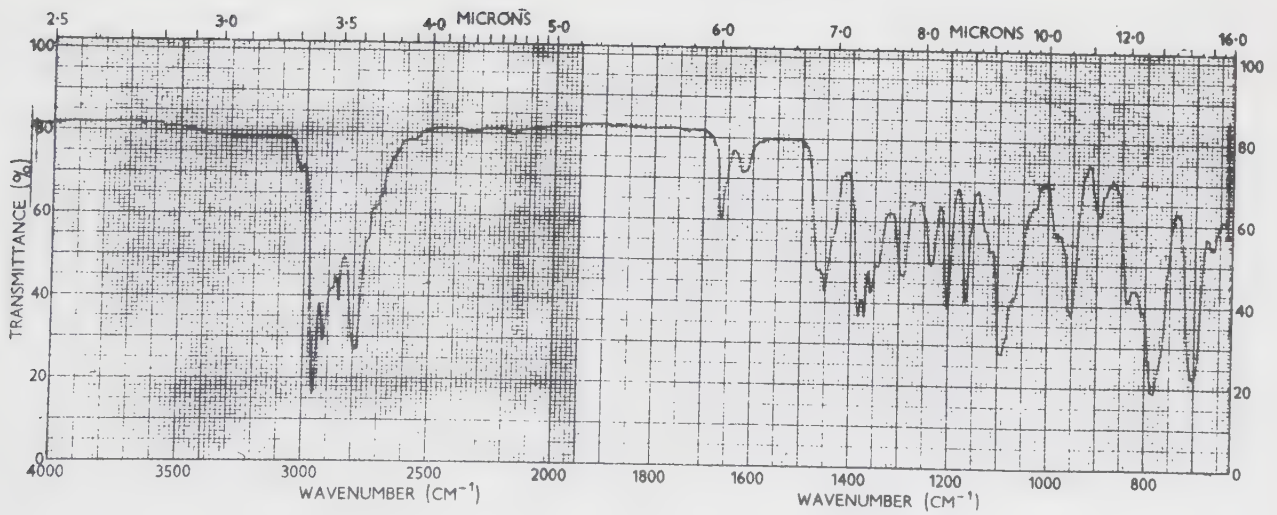
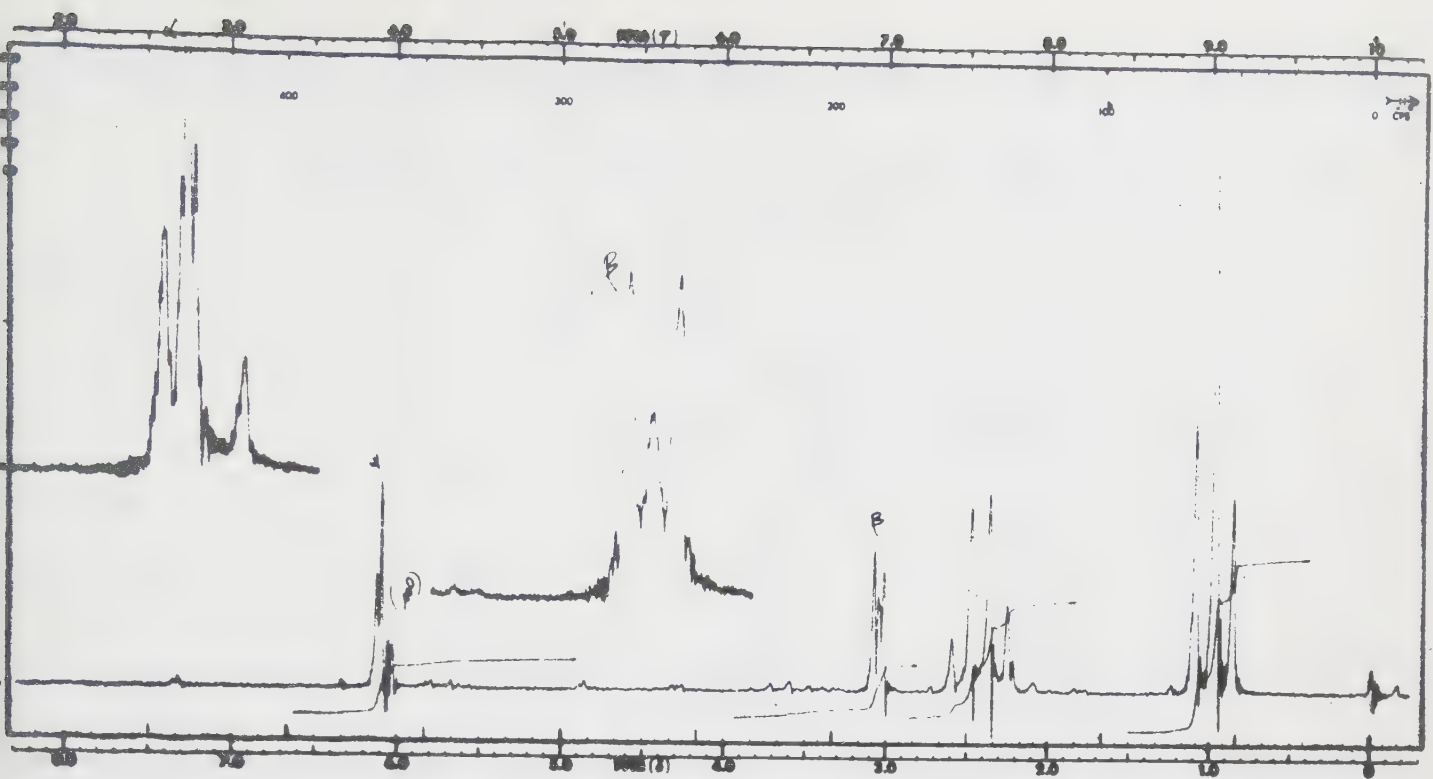
n° 10 - Spectre infrarouge de (Xa)



n° 11 - Spectre R. M. N. du trichloro-1, 1, 1 diéthylamino-4 butène-2 (XIIIa)

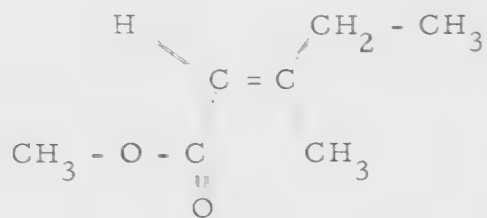


n° 12 - Spectre infrarouge de (XIIIa)

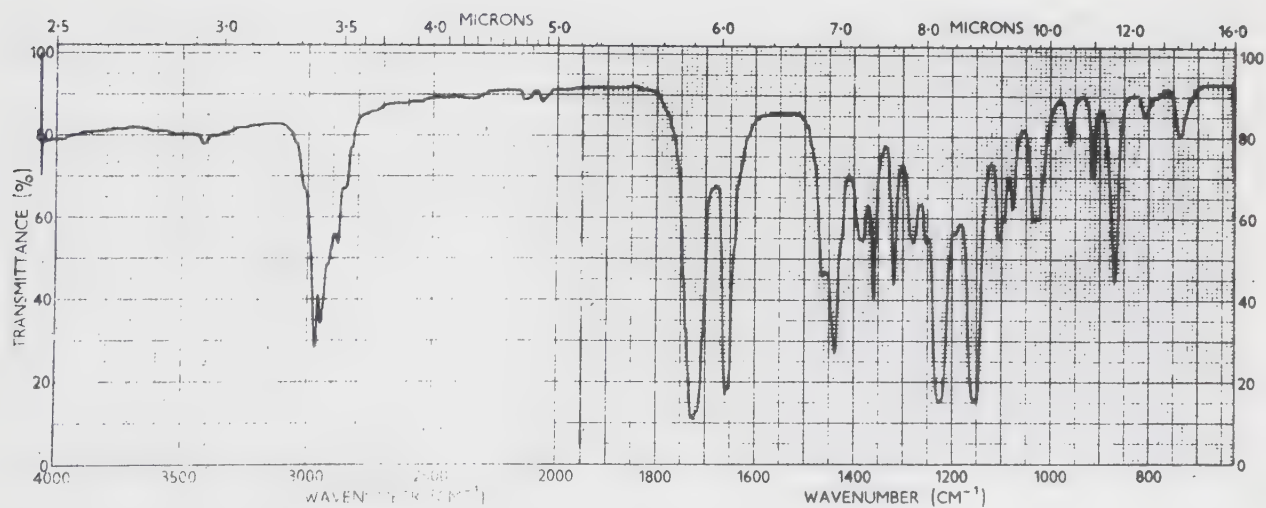
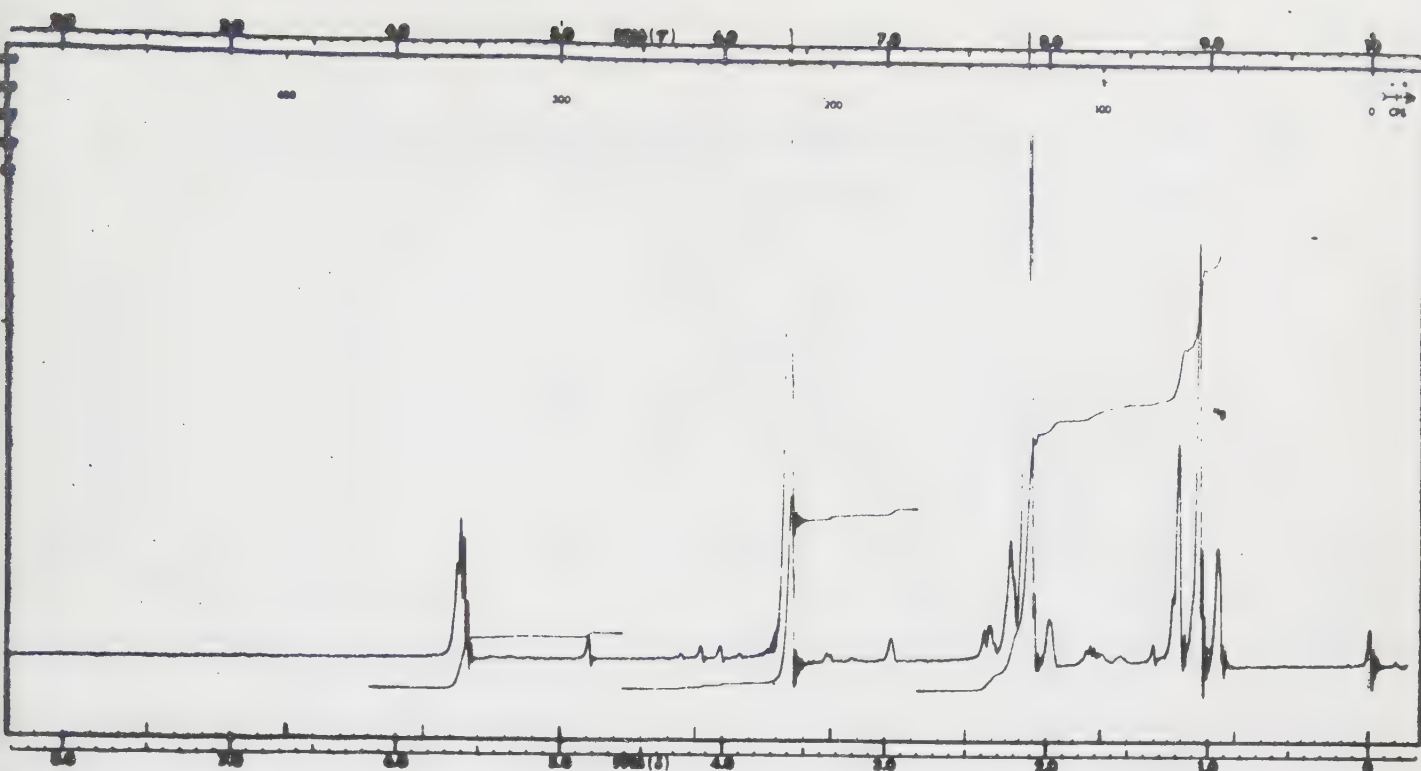


n° 13 - Spectre R. M. N. du méthyl-3 pentène-2 oate de méthyle

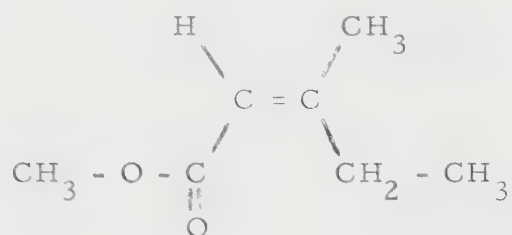
cis (XVI ; R = R' = H, R₁ = CH₃)



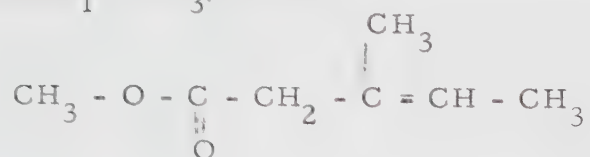
n° 14 - Spectre infrarouge de (XVI ; R = R' = H, R₁ = CH₃) cis

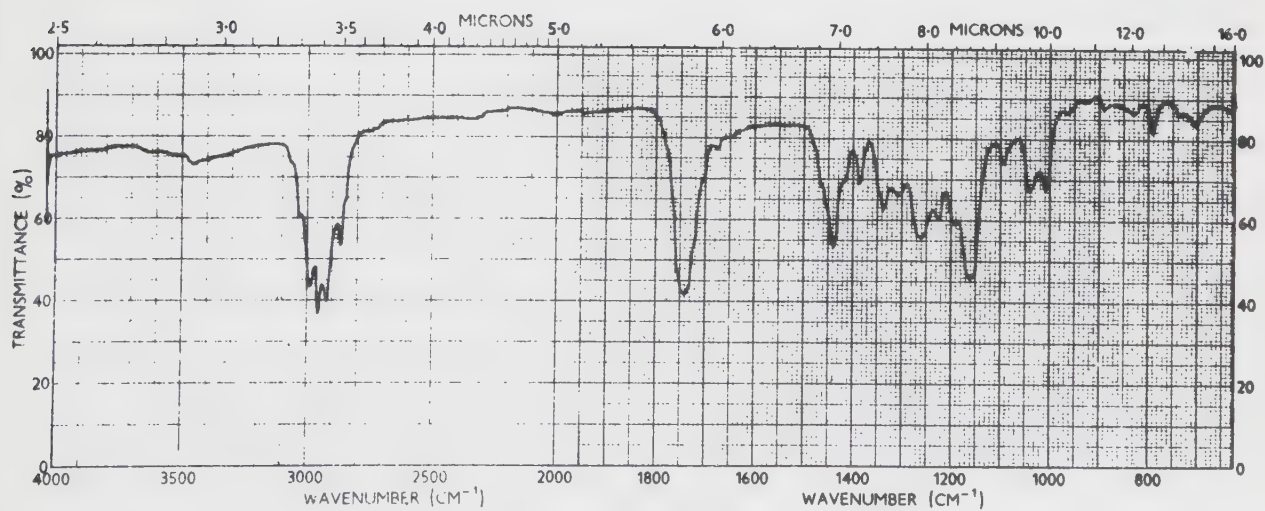
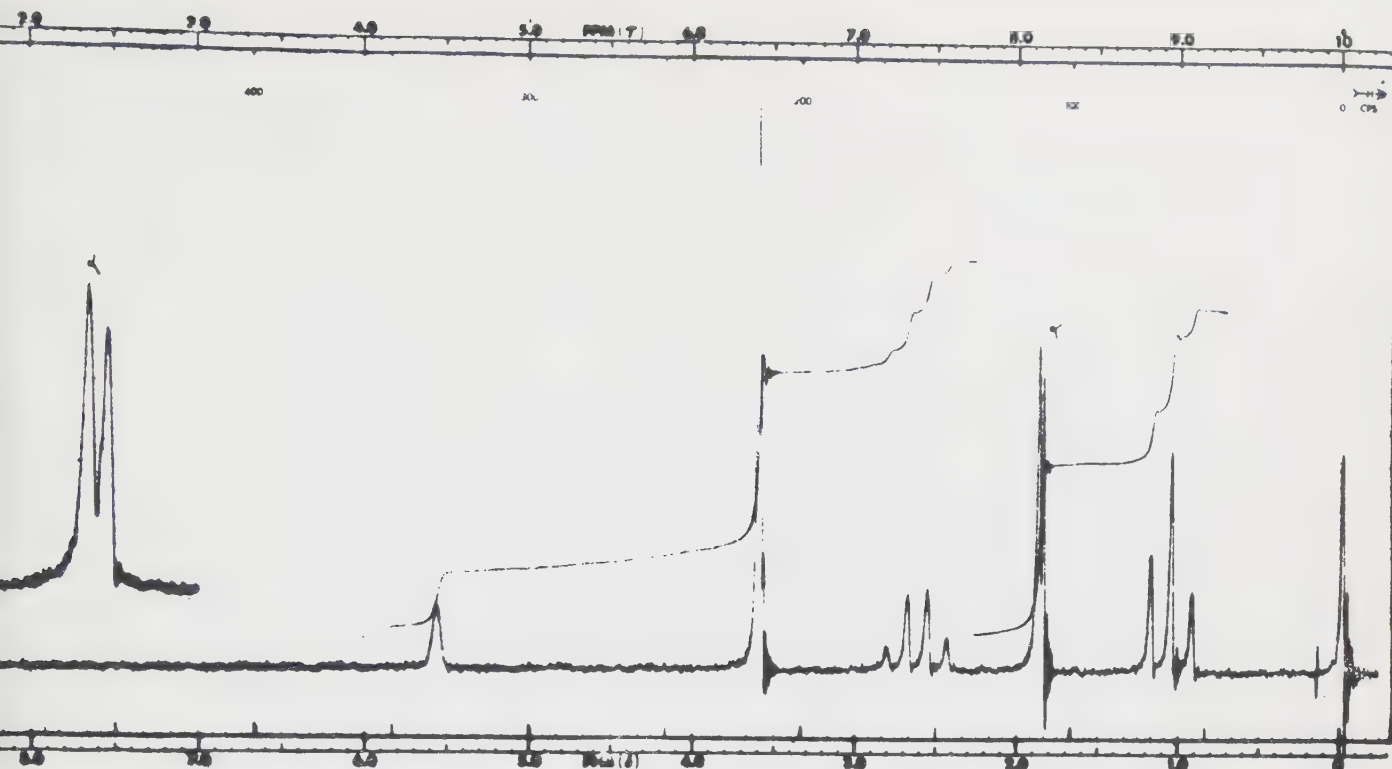


n° 15 - Spectre R. M. N. du méthyl-3 pentène-2 oate de méthyle trans
(XVII ; R = R' = H, R₁ = CH₃)



n° 16 - Spectre infrarouge du méthyl-3 pentène-3 oate de méthyle cis et trans
(XVII ; R = R' = H, R₁ = CH₃)





BIBLIOGRAPHIE

- 1 - H. NORMANT et J. FICINI, Bull. Soc. Chim., 1956, 23, p. 1441.
- 2 - K. M. MICHAEL et R. A. CLEMENT, J. Org. Chem., 1961, 26, p. 586.
- 3 - R. JACOB et A. KIRRMANN, Bull. Soc. Chim., 1940, 7, p. 581
- 4 - D. KUNDIGER et H. PLEDGER, J. Am. Chem. Soc., 1958, 78, p. 6098.
- 5 - J. COLONGE et G. LARTIGAU, Ann. Chem., 1965, 684, p. 10.
- 6 - A. N. NESMEYANOV et R. K. FREIDLINA, Tetrahedron, 1957, 1, p. 241.
- 7 - J. R. SHELTON et LIENG HUANG LEE, J. Org. Chem., 1958, 28, p. 1876.
- 8 - M. KARPLUS, J. Chem. Phys., 1959, 30, p. 11.
- 9 - M. KARPLUS, J. Am. Chem. Soc., 1963, 85, p. 2870.
- 10 - C. KINGSBURY et D. BEST, J. Org. Chem., 1967, 32, p. 6.
- 11 - S. WINSTEIN, D. PRESSMANN et W. YOUNG, J. Am. Chem. Soc.,
1939, 61, p. 1645.
- 12 - E. LADD, M. HARVEY, D. CABLE et A. SZAYNA U. S. 2, 725, 411.
cf C. A. 52, p. 2885 d.
- 13 - D. CRAM, F. GREENE et C. DE PUY, J. Am. Chem. Soc., 1956, 78,
p. 790.
- 14 - M. KHARASH, H. ENGELMANN et F. MAYO, J. Org. Chem., 1937,
2, p. 300.
- 15 - M. DREYFUSS, J. Org. Chem., 1963, 28, p. 3269.
- 16 - G. LOTSITCH, Bull. Soc. Chim., 1911, 10, p. 1148.
- 17 - P. LEVENE et H. HALLER, J. Biol. Chem., 1929, 81, p. 430.
- 18 - M. BOUIS, Ann. Chim., 1928, 9, p. 438.
- 19 - B. ENGLAND et E. HUGHES, Nature, 1951, 168, p. 1002.
- 20 - R. KEPNER, S. WINSTEIN et W. YOUNG, J. Am. Chem. Soc., 1949,
71, p. 115.
- 21 - R. CLEMENT, C. SHIH et W. YOUNG, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77
p. 3061.
- 22 - A. KIRRMANN, Bull. Soc. Chim., 1951, 18, C9.

- 23 - K. BINOVIC, Bull. Soc. Chim., 1957, 24, p. 169.
- 24 - R. GHIRARDELLI et H. LUCAS, J. Am. Chem. Soc., 1957, 79, p. 734.
- 25 - W. HARTMAN, Organic Syntheses, 14, p. 28
- 26 - N. NEUREITER, J. Org. Chem., 1959, 24, p. 2044.
- 27 - R. LINSTEAD et E. NOBLE, J. Chem. Soc., 1934, p. 610.
- 28 - R. LINSTEAD, J. Chem. Soc., 1927, p. 2579.
- 29 - C. INGOLD, C. SCHOPPEE et J. THORPE, J. Chem. Soc., 1926, p. 1477.
- 30 - G. KON et R. LINSTEAD, J. Chem. Soc., 1925, 127, p. 616.
- 31 - R. LINSTEAD, J. Chem. Soc., 1927, p. 362.
- 32 - A. GOLDBERG et R. LINSTEAD, J. Chem. Soc., 1928 p. 2343.
- 33 - R. LINSTEAD, J. Chem. Soc., 1929, p. 2498.
- 34 - E. ECCOTT et R. LINSTEAD, J. Chem. Soc., 1929, p. 2153.
- 35 - G. KON et R. LINSTEAD, J. Chem. Soc., 1934, p. 599.
- 36 - C. INGOLD "Structure and Mechanism in Organic Chemistry"
Cornell Univ. Press. Uthaca New-York, 1953, p. 564.
- 37 - J. COLONGE et D. JOLY, Ann. Chim., 1943, 18, p. 311. cf Thèse LYON
1943, p. 29.
- 38 - H. THOMPSON et P. TORKINGTON, J. Chem. Soc., 1945, p. 640.
- 39 - N. JONES, J. HUMPHRIES et K. DOBRINER, J. Am. Chem. Soc.,
1950, 72, p. 956.
- 40 - R. WAGNER, J. Am. Chem. Soc., 1949, 71, p. 3216.
- 41 - K. VON AUWERS et F. KONIG, Ann. Chem., 1932, 496, p. 269-280.
- 42 - O. SÜS, Ann. Chem., 1948, 559, p. 95.
- 43 - W. MILLER, Ann. Chem., 1880, 200, p. 264.
- 44 - R. BLY et R. SWINDELL, J. Org. Chem., 1965, 30, p. 16
- 45 - E. NELSON, M. MARENTHAL, L. LANC et A. BENDERLY, J. Am.
Chem. Soc., 1957, 79, p. 3467.
- 46 - Th. ZINCKE et A. FRANCHIMOND, Ann. Chem., 1872, 164, p. 338.
- 47 - D. MAC GREER, P. MORRISS et G. CARMICHAEL, Can. J. Chem.,
1963, 41, p. 726.
- 48 - G. KON et K. DARGUND, J. Chem. Soc., 1932, p. 2461.

- 49 - O. KAMM, C. MARVEL, "Organic Synthese", 1 , p. 5 .
- 50 - R. PICKARD et J. KENYON, J. Chem. Soc. , 1911, 99, p. 58.
- 51 - E. REID et J. RUKOFF, "Organic Synthese", 16, p. 60.
- 52 - H. BONHSACK, Berichte, 74, p. 1583, cf C. A. 37, p. 76 et p. 3399.
- 53 - M. HOMMELEN, Bull. Soc. Chim. Belge. , 1933, 42, p. 243.
- 54 - W. GUEDEBEAUX, G. WASH, W. NEY, W. CROUCH et H. LOCHTE,
J. Am. Chem. Soc. , 1943, 65, p. 767.
- 55 - P. KARRER, B. SHIBATA et A. WETTSTEIN, Helv. Chem. Acta. ,
1943, 65 , p. 767.
- 56 - E. VOLWILER et D. TABERN, J. Am. Chem. Soc. , 1936, 58, p. 1353.
- 57 - P. LEVENE, J. Biol. Chem. , 1931, 91, p. 92.
- 58 - G. DOROUGH, H. GLASS, T. GRESHAM, G. MALONE et E. REID,
J. Am. Chem. Soc. , 1941, 63, p. 3108.
- 59 - N. POLGAR et R. ROBINSON, J. Chem. Soc. , 1945, p. 393.
- 60 - L. FIESER, M. LEFFLER et coll. , J. Am. Chem. Soc. , 1948, 70, p. 3176.
- 61 - C. WILSON, J. Am. Chem. Soc. , 1945, 67, p. 2161.
- 62 - G. LARTIGAU, Thèse LYON, 1964, p. 104.
- 63 - C. SMYTH et S. KAMERLING, J. Am. Chem. Soc. , 1931, 53, p. 2988.
- 64 - D. STEVENSON et V. SCHOMAKER, J. Am. Chem. Soc. , 1939, 61 ,
p. 3173.
- 65 - J. MAC. CULLOUGH, J. Am. Chem. Soc. , 1940, 62, p. 480.

TABLE DES MATIERES

	<u>Pages</u>
 <u>CHAPITRE I</u> : SYNTHESE ET ISOMERISATION DE TETRACHLO- RO-1, 1, 1, 4 OLEFINES	
I) <u>Partie théorique</u>	3
A/ Synthèse	3
B/ Isomérisation	6
C/ Différenciation chimique des deux types d'isomères	12
II) <u>Partie expérimentale</u>	16
A/ Préparation des alcools éthyléniques trichlorés	16
B/ Halogénéation des alcools.....	20
C/ Isomérisation des tétrachlorooléfines.....	26
D/ Réactions d'élimination	35
 <u>CHAPITRE II</u> : ACTION DES REACTIFS NUCLEOPHILES SUR LES TETRACHLORO-1, 1, 1, 4 OLEFINES	
I) <u>Partie théorique</u>	45
A/ Généralités	45
B/ Résultats obtenus	47
1- Action des organomagnésiens mixtes.....	47
2- Action des amines secondaires.....	50
II) <u>Partie expérimentale</u>	54
 <u>CHAPITRE III</u> : HYDROLYSE ALCALINE DES TRICHLORO-1,1,4 OLEFINES	
I) <u>Partie théorique</u>	69

A/ Généralités.....	69
B/ Résultats obtenus	70
1- Formation d'acides insaturés.....	71
2- Formation d'acides cyclopropaniques.....	74
II) <u>Partie expérimentale</u>	75
A/ Hydrolyse des trichloro-1, 1, 4 oléfines.....	75
B/ Synthèses des acides saturés.....	88
CONCLUSIONS GENERALES	95
DONNEES TECHNIQUES	98
SPECTRES INFRAROUGES ET R. M. N.	99
INDEX BIBLIOGRAPHIQUE	117

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

La chromatographie par perméation sur gel appliquée aux macromolécules et particulièrement aux polycondensats.

VU, Les Membres du Jury

VU et APPROUVE

MM. DREUX
DESCOTES
GELIN

Le Doyen de la Faculté des Sciences

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

Lyon, le 19 Décembre 1967

Le Recteur,

P. LOUIS

